

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ DİSPERS HETEROSİKLİK AZO BOYARMADDELERİN  
SENTEZİNDE AMİNO PİRAZOLLERİN KULLANIMI**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ZEYNEP ALVER**

**DENİZLİ, AĞUSTOS - 2022**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ DİSPERS HETEROSİKLİK AZO BOYARMADDELERİN  
SENTEZİNDE AMİNO PİRAZOLLERİN KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ZEYNEP ALVER**

**DENİZLİ, AĞUSTOS - 2022**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**ZEYNEP ALVER**

## ÖZET

### YENİ DİSPERS HETEROSİKLİK AZO BOYARMADDELERİN SENTEZİNDE AMİNO PİRAZOLLERİN KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEYNEP ALVER

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. AYKUT DEMİRÇALI)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2022

Bu çalışmada 10 farklı anilin türevi  $\text{NaNO}_2$  ve  $\text{HCl}$  ortamında diazolanmış, oluşan diazonyum tuzları 3-amino krotononitril ile reaksiyona sokulup 1a-1j maddeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler 2-hidroksi etil hidrazin ile ısıtılarak halka kapama reaksiyonu sonucu 2a-2j maddeleri elde edilmiştir. Amino pirazol türevi olan bu bileşiklerin,  $\text{NaNO}_2$  ve susuz sülfürik asit ortamında tekrar diazonyum tuzları oluşturulup, 3-amino-5-hidroksi-1H-pirazol bileşiği ile kenetlendirilmiştir.

Sentezlenen 3a-3j bileşikleri saflaştırıldıktan sonra yapıları FT-IR ve  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Bileşiklerin absorpsiyon spektrumları UV-vis spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüş ve bulunan sonuçlar üzerine çözücü ve asit-baz etkisi incelenmiştir.

Sonuç olarak 10 farklı yeni pirazol türevi dispers azo boyarmadde literature kazandırılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Diazonyum tuzu, Kenetlenme reaksiyonu, Dispers azo boyarmaddeler, Pirazol türevi, Spektroskopik özellikler.

## **ABSTRACT**

### **THE USE OF AMINO PYAZOLS IN THE SYNTHESIS OF NEW DISPERSHETERCYCIC AZO DYEING MATERIALS**

**MSC THESIS**

**ZEYNEP ALVER**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMİSTRY**

**(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. AYKUT DEMİRÇALI)**

**DENİZLİ, AUGUST 2022**

In this study, 10 different aniline derivatives were diazotized in NaNO<sub>2</sub> and HCl, and the resulting diazonium salts were reacted with 3-amino crotononitrile to synthesize substances 1a-1j. The synthesized compounds were heated with 2-hydroxy ethyl hydrazine and 2a-2j substances were obtained as a result of the ring closing reaction. Diazonium salts of these compounds, which are amino pyrazole derivatives, are formed again in the medium of NaNO<sub>2</sub> and anhydrous sulfuric acid, and coupled with the 3-amino-5-hydroxy-1H-pyrazole compound.

After the synthesized compounds 3a-3j were purified, their structures were characterized using FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. The absorption spectra of the compounds were measured using UV-vis spectrophotometer and the effects of solvent and acid-base on the results were examined.

As a result, 10 different new pyrazole derivative disperse azo dyestuffs were brought to the literature.

**KEYWORDS:** Diazonium salt, Coupling reaction, Disperse azo dyes, Pyrazole derivative, Spectroscopic properties.

# İÇİNDEKİLER

|                                                                        | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET.....                                                              | i     |
| ABSTRACT .....                                                         | ii    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                      | iii   |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                     | vii   |
| TABLO LİSTESİ .....                                                    | x     |
| SEMBOL LİSTESİ .....                                                   | xi    |
| ÖNSÖZ.....                                                             | xii   |
| 1. GİRİŞ.....                                                          | 1     |
| 2. GENEL BİLGİLER .....                                                | 2     |
| 2.1. Boyalar .....                                                     | 3     |
| 2.2. Boyarmaddeler .....                                               | 4     |
| 2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması .....                           | 5     |
| 2.3.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler .....                   | 5     |
| 2.3.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler .....                    | 5     |
| 2.4. Azo Boyarmaddeler .....                                           | 6     |
| 2.4.1. Azo Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı .....                       | 7     |
| 2.4.2. Azo Boyar Maddelerin Kalıcılığı .....                           | 9     |
| 2.4.3. Azo Boyarmadde Çeşitleri .....                                  | 9     |
| 2.4.3.1. Monoazo Boyarmaddeler .....                                   | 10    |
| 2.4.3.2. Disazo Boyarmaddeler .....                                    | 11    |
| 2.4.3.3. Poliazo Boyarmaddeler .....                                   | 12    |
| 2.4.4. Azo Boyarmaddelerin Kimyasal Özellikleri .....                  | 12    |
| 2.4.4.1. Reaksiyona Girme Eğilimleri .....                             | 13    |
| 2.4.4.2. Azo Boyar Maddelerin İzomerizasyonu .....                     | 12    |
| 2.4.4.3. Azo Boyar Maddelerin Taotomerisi .....                        | 13    |
| 2.4.4.4. Azo Boyar Maddelerin Asit Baz Özelliği .....                  | 14    |
| 2.4.5. Azo Boyar Madde Sentezi .....                                   | 14    |
| 2.4.5.1. Diazolama .....                                               | 15    |
| 2.4.5.2. Kenetleme .....                                               | 15    |
| 2.4.6. Azo Boyarmaddelerin Kullanım Alanları .....                     | 15    |
| 3. DENEYSEL BÖLÜM .....                                                | 17    |
| 3.1. Materyal Method .....                                             | 17    |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....                              | 17    |
| 3.1.2. Cihazlar .....                                                  | 17    |
| 3.2. Deneysel Süreç .....                                              | 17    |
| 3.2.1. 2-aril hidrazon 3- ketiminobütironitril (1a-1j) Sentezi .....   | 17    |
| 3.2.1.1. 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1a) .....   | 18    |
| 3.2.1.2. 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1b) .....    | 18    |
| 3.2.1.3. 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1c) .....   | 19    |
| 3.2.1.4. 2-(3'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1d) ..... | 19    |
| 3.2.1.5. 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1e) .....    | 20    |
| 3.2.1.7. 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1g) .....   | 20    |
| 3.2.1.8. 2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1h) ..... | 20    |
| 3.2.1.9. 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1i) .....    | 21    |
| 3.2.1.10. 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1j) .....  | 21    |
| 3.2.2. 2. Basamak .....                                                | 22    |

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.2.1. 3-amino-5-metil-4-(4'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2a)                                       | 22 |
| 3.2.2.2. 3-amino-5-metil-4-(4'-klorofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2b)                                       | 22 |
| 3.2.2.3. 3-amino-5-metil-4-(3'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2c)                                       | 23 |
| 3.2.2.4. 3-amino-5-metil-4-(3'-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2d)                                     | 23 |
| 3.2.2.5. 3-amino-5-metil-4-(3'-klorofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2e)                                       | 24 |
| 3.2.2.6. 3-amino-5-metil-4-(3'-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2f)                                       | 24 |
| 3.2.2.7. 3-amino-5-metil-4-(2'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2g)                                       | 24 |
| 3.2.2.8. 3-amino-5-metil-4-(2'-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2h)                                     | 25 |
| 3.2.2.9. 3-amino-5-metil-4-(2'-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2i)                                        | 25 |
| 3.2.2.10. 3-amino-5-metil-4-(2'-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2j)                                      | 26 |
| 3.2.3. 3. Basamak                                                                                                      | 26 |
| 3.2.3.1. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(4'-nitrofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3a)   | 27 |
| 3.2.3.2. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(4'-klorofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3b)   | 27 |
| 3.2.3.3. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-nitrofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3c)   | 28 |
| 3.2.3.4. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-metoksifenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3d) | 28 |
| 3.2.3.5. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-klorofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3e)   | 29 |
| 3.2.3.6. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-metilfenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3f)   | 29 |
| 3.2.3.7. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-nitrofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3g)   | 30 |
| 3.2.3.8. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-2'-metoksifenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3h)  | 30 |
| 3.2.3.9. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-klorofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3i)   | 31 |
| 3.2.3.10. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-metilfenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3j)  | 31 |

#### 4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR 32

##### 4.1. Yapı Analizi 32

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.1. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(4'-nitrofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3a) | 32 |
| 4.1.2. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(4'-klorofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3b) | 33 |
| 4.1.3. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-nitrofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3c) | 34 |

|                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.1.4. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-metoksifenil) azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3d) | 35        |
| 4.1.5. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-klorofenil) azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3e)   | 36        |
| 4.1.6. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-metilfenil) azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3f)   | 37        |
| 4.1.7. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-nitrofenil) azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3g)   | 38        |
| 4.1.8. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-metoksifenil) azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3h) | 39        |
| 4.1.9. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-klorofenil) azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3i)   | 41        |
| 4.1.10. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-metilfenil) azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3j)  | 43        |
| 4.1.11. Bileşiklerin Taotomerik Özellikleri                                                                           | 44        |
| 4.2. Absorbsiyon Etkisi                                                                                               | 44        |
| 4.2.1. UV Spektrumlarında Çözücü Etkisi                                                                               | 44        |
| 4.2.2. UV Spektrumlarında Asit Baz Etkisi                                                                             | 53        |
| <b>5. KAYNAKÇA</b>                                                                                                    | <b>59</b> |
| <b>6. ÖZGEÇMİŞ</b>                                                                                                    | <b>61</b> |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1: Bazı Azo Boyar maddelerin kimyasal yapısı                         | 7  |
| Şekil 2.2: Azobenzen bileşiklerinin izomerizasyon kapasiteleri               | 8  |
| Şekil 2.3: Krosoidinin kimyasal yapısı                                       | 10 |
| Şekil 2.4: Mordant Kırmızının kimyasal yapısı                                | 10 |
| Şekil 2.5: Mordant Siyahının kimyasal yapısı                                 | 10 |
| Şekil 2.6: Kahverenginin kimyasal yapısı                                     | 11 |
| Şekil 2.7: Direkt mavinin kimyasal yapısı                                    | 11 |
| Şekil 2.8: Azoboyarmaddelerin reaktif kısmına göre artan kalıcılık diyagramı | 12 |
| Şekil 2.9: Azo benzenlerin cis-trans konjuge asitleri                        | 13 |
| Şekil 2.10: Amonyum/azonyum tautomerisi                                      | 13 |
| Şekil 2.11: Azo fenol/ kinon hidrazon tautomerizmi                           | 13 |
| Şekil 2.12: Tautomerizm yapısı                                               | 14 |
| Şekil 3.1: 1a-1j bileşiklerinin genel sentez şeması                          | 16 |
| Şekil 3.2: 1a bileşiğinin yapı formülü                                       | 17 |
| Şekil 3.3: 1b bileşiğinin yapı formülü                                       | 17 |
| Şekil 3.4: 1c bileşiğinin yapı formülü                                       | 18 |
| Şekil 3.5: 1d bileşiğinin yapı formülü                                       | 18 |
| Şekil 3.6: 1e bileşiğinin yapı formülü                                       | 18 |
| Şekil 3.7: 1f bileşiğinin yapı formülü                                       | 19 |
| Şekil 3.8: 1g bileşiğinin yapı formülü                                       | 19 |
| Şekil 3.9: 1h bileşiğinin yapı formülü                                       | 19 |
| Şekil 3.10: 1i bileşiğinin yapı formülü                                      | 20 |
| Şekil 3.11: 1j bileşiğinin yapı formülü                                      | 20 |
| Şekil 3.12: 2a-2j bileşiklerinin genel sentez şeması                         | 21 |
| Şekil 3.13: 2a bileşiğinin yapı formülü                                      | 22 |
| Şekil 3.14: 2b bileşiğinin yapı formülü                                      | 22 |
| Şekil 3.15: 2c bileşiğinin yapı formülü                                      | 23 |
| Şekil 3.16: 2d bileşiğinin yapı formülü                                      | 23 |
| Şekil 3.17: 2e bileşiğinin yapı formülü                                      | 24 |
| Şekil 3.18: 2f bileşiğinin yapı formülü                                      | 24 |
| Şekil 3.19: 2g bileşiğinin yapı formülü                                      | 25 |
| Şekil 3.20: 2h bileşiğinin yapı formülü                                      | 25 |
| Şekil 3.21: 2i bileşiğinin yapı formülü                                      | 26 |
| Şekil 3.22: 2j bileşiğinin yapı formülü                                      | 26 |
| Şekil 3.23: 3a-3j bileşiklerinin genel sentez şeması                         | 27 |
| Şekil 3.24: 3a bileşiğinin yapı formülü                                      | 28 |
| Şekil 3.25: 3b bileşiğinin yapı formülü                                      | 28 |
| Şekil 3.26: 3c bileşiğinin yapı formülü                                      | 29 |
| Şekil 3.27: 3d bileşiğinin yapı formülü                                      | 29 |
| Şekil 3.28: 3e bileşiğinin yapı formülü                                      | 30 |
| Şekil 3.29: 3f bileşiğinin yapı formülü                                      | 30 |
| Şekil 3.30: 3g bileşiğinin yapı formülü                                      | 31 |
| Şekil 3.31: 3h bileşiğinin yapı formülü                                      | 31 |
| Şekil 3.32: 3i bileşiğinin yapı formülü                                      | 32 |
| Şekil 3.33: 3j bileşiğinin yapı formülü                                      | 32 |

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.1: 3a bileşiğinin FT-IR spektrumu                                    | 33 |
| Şekil 4.2: 3a bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                       | 33 |
| Şekil 4.3: 3b bileşiğinin FT-IR spektrumu                                    | 34 |
| Şekil 4.4: 3b bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                       | 34 |
| Şekil 4.5: 3c bileşiğinin FT-IR spektrumu                                    | 35 |
| Şekil 4.6: 3c bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                       | 35 |
| Şekil 4.7: 3d bileşiğinin FT-IR spektrumu                                    | 36 |
| Şekil 4.8: 3d bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                       | 37 |
| Şekil 4.9: 3e bileşiğinin FT-IR spektrumu                                    | 38 |
| Şekil 4.10: 3e bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                      | 38 |
| Şekil 4.11: 3f bileşiğinin FT-IR spektrumu                                   | 39 |
| Şekil 4.12: 3f bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                      | 39 |
| Şekil 4.13: 3g bileşiğinin FT-IR spektrumu                                   | 40 |
| Şekil 4.14: 3g bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                      | 41 |
| Şekil 4.15: 3h bileşiğinin FT-IR spektrumu                                   | 41 |
| Şekil 4.16: 3h bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                      | 42 |
| Şekil 4.17: 3i bileşiğinin FT-IR spektrumu                                   | 43 |
| Şekil 4.18: 3i bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                      | 43 |
| Şekil 4.19: 3j bileşiğinin FT-IR spektrumu                                   | 44 |
| Şekil 4.20: 3j bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu                      | 44 |
| Şekil 4.21: Sentezlenen disazo boyarmaddelerin olası tautomerik formları     | 46 |
| Şekil 4.22: 3a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu        | 47 |
| Şekil 4.23: 3b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu        | 47 |
| Şekil 4.24: 3c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu        | 48 |
| Şekil 4.25: 3d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu        | 48 |
| Şekil 4.26: 3e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu        | 49 |
| Şekil 4.27: 3f bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu        | 49 |
| Şekil 4.28: 3g bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu        | 50 |
| Şekil 4.29: 3h bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu        | 50 |
| Şekil 4.30: 3i bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu        | 51 |
| Şekil 4.31: 3j bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu        | 52 |
| Şekil 4.32: 3a bileşiğinin metanolde absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi | 53 |
| Şekil 4.33: 3b bileşiğinin metanolde absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi | 54 |
| Şekil 4.34: 3c bileşiğinin metanolde absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi | 54 |
| Şekil 4.35: 3d bileşiğinin metanolde absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi | 55 |
| Şekil 4.36: 3e bileşiğinin metanolde absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi | 55 |
| Şekil 4.37: 3f bileşiğinin metanolde absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi | 56 |
| Şekil 4.38: 3g bileşiğinin metanolde absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi | 56 |
| Şekil 4.39: 3h bileşiğinin metanolde absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi | 57 |
| Şekil 4.40: 3i bileşiğinin metanolde absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi | 57 |
| Şekil 4.41: 3j bileşiğinin metanolde absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi | 58 |

## TABLO LİSTESİ

|                                                                                                                        | <b><u>Sayfa</u></b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Tablo 2.1: Azo boyarmaddelerin sınıflandırılması                                                                       | 7                   |
| Tablo 4.1: 3a-3j bileşiklerinin FT-IR değerleri                                                                        | 45                  |
| Tablo 4.2: 3a-3j bileşiklerinin <sup>1</sup> H-NMR verileri                                                            | 45                  |
| Tablo 4.3: Bileşiklerin (3a-3j) farklı çözücülerdeki maksimum absorpsiyon<br>Dalga boylarının değişimi (nm)            | 52                  |
| Tablo 4.4: Bileşiklerin metanol, metanol+KOH ve metanol+HCl'deki<br>maksimum absorpsiyon dalga boylarının değişimi(nm) | 58                  |

## SEMBOL LİSTESİ

|                                  |   |                                         |
|----------------------------------|---|-----------------------------------------|
| <b>m</b>                         | : | metre                                   |
| <b>nm</b>                        | : | nanometre                               |
| <b>g</b>                         | : | gram                                    |
| <b>S<sub>E</sub><sup>2</sup></b> | : | Elektrofilik Bimoleküler Yerdeğiştirme  |
| <b><i>o</i>-</b>                 | : | orto                                    |
| <b><i>m</i>-</b>                 | : | meta                                    |
| <b><i>p</i>-</b>                 | : | para                                    |
| <b>DMF</b>                       | : | Dimetilformamid                         |
| <b>DMSO</b>                      | : | Dimetilsülfoksit                        |
| <b>UV-Vis</b>                    | : | Ultraviyole-görünür bölge               |
| <b>ATR</b>                       | : | Attenuated Total Reflectance            |
| <b>FT-IR</b>                     | : | Fourier Transform FT-IR                 |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b>         | : | Nükleer Manyetik Rezonans (proton)      |
| <b>MHz</b>                       | : | megahertz                               |
| <b>mmol</b>                      | : | milimol                                 |
| <b>en</b>                        | : | erime noktası                           |
| <b>ml</b>                        | : | mililitre                               |
| <b>ppm</b>                       | : | <i>parts per million (milyonda bir)</i> |
| <b>cm<sup>-1</sup></b>           | : | dalga sayısı birimi                     |
| <b>s</b>                         | : | singlet                                 |
| <b>m</b>                         | : | multiplet                               |
| <b>g</b>                         | : | geniş                                   |
| <b>prz</b>                       | : | pirazol                                 |
| <b>prm</b>                       | : | pirimidin                               |

## ÖNSÖZ

Uzun ve zorlu bir sürecin ürünü olan tezim için çalışmamın her aşamasında desteğini gördüğüm, benden bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen danışmanım sayın Doç. Dr. Aykut DEMİRÇALI'ya,

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde her türlü bilgi ve katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen kardeşim, dostum Gülderen KANDEMİR'e

Bu günlere ulaşmamdaki katkıları ve hayatımın bu yorucu ve keyifli yolculuğu süresince, bana destek, anlayış ve sabırlarını esirgemeyen sevgili aileme,

Bana her zaman inanıp destek olan eşim Kadir Han ALVER'e

*Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.*

Zeynep ALVER

## 1. GİRİŞ

Uygulandıkları maddelerle etkileşime girebilen ve madenin yapısını değiştiren azo boyarmaddeler insanlığın çok eski uygarlıklarından bugüne kadar birçok alanda kullanılagelmiş, maddenin içine nüfus edip onu renklendiren doğal ve sentetik kimyasallardır.

Boyarmaddelerin en büyük payına sahip olan azo boyarmaddeler endüstride kullanılan boyarmaddelerin yaklaşık %60'lık kısmını oluşturur (Benkhaya, M'rabet, ve El Harfi 2020). Geçmişten günümüze 3000 üzerinde çeşide sahip azo boyarmaddeler ilaç, kâğıt, vernik, cila, ahşap, tekstil, kozmetik ve daha birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Chung 2016).

19. yüzyılın ortalarına kadar tüm boyarmaddeler doğal kaynaklardan elde ediliyordu. En eski yazılı doğal boyarmadde örneklerine milattan önce 2600 yıllarında Çin kaynaklarında rastlanır. Mısır da ki mumyalar kök boyalarla boyanmış bezlere sarılı bulunmuştur. Hatta Persler kendi ordularına alizarin olduğu düşünülen kırmızı boyarmaddeyi serperek yaralı görüntüsü vermiştir (Bafana ve diğ. 2011).

Azo boyarmaddelerin çoğu, aromatik bir birincil aminin diazotizasyonu ve ardından amino ve hidroksi gibi bir veya daha fazla elektronca zengin nükleofil ile birleşmesi sonucu sentezlenir. Bunun dışında alkali ortamda nitroaromatik türevlerin indirgenmesi, nitrozo bileşiklerinin indirgenmesi, primeraminlerin permanganat ile yükseltgenmesi, potasyum veya kurşun tetraasetat, hidrazinler ve kinonların yoğunlaştırılması, birincil aminlerin nitroso türevleri ile yoğunlaştırılması gibi çeşitli metodlarla azo boyarmaddeler sentezlenir. Azo grubu benzen halkalarına, naftalinlere, aromatik heterosikllere veya enolize edilebilir alifatik gruplara bağlanabilir. Bunlar, farklı yoğunluktaki tonları ile boyaya rengini vermek için gereklidir (Benkhaya ve diğ. 2020).

Azo boyarmaddeler sahip oldukları geniş renk seçenekleri, aynı renge ait birçok farklı ton içermesi, kalıcılığı ve yaygınlaşmış sentezleme metotlarıyla en fazla tercih edilen boyarmaddelerdir. Bu yaygın kullanım zamanla dikkatlerin azo boyarmaddelerin çevreye ve insan sağlığına olan zararları üzerine yoğun çalışmalara sebep olmuştur. Azo boyarmaddelerin kanserojen yapıda olduğu bilinen bir gerçektir. Bu konuda uluslararası platformlarda yer yer kısıtlamalar, tedbirler alınmıştır. Bununla beraber son dönemlerde heterosiklik yapıdaki azo

boyarların antibakteriyel, antikanser ve antimikrobiyal özellikleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Özellikle azo boyarmaddelerin pirazol türevleri önemli bileşiklerdir. Çok çeşitli ilginç özelliklere sahip birçok türevi vardır. Antihiperglisemik, analjezik, antiinflamatuvar, ateş düşürücü, antibakteriyel, hipoglisemik ve yatıştırıcı-hipnotik gibi özellikler daha birçok farklı özellikler pirazol türevlerini önemli hale getirmiştir (Karci ve Karci 2008).

Bu çalışmada *o*-, *m*-, *p*- sübstitüe anilin türevleri kullanılarak 3-amino-5-hidroksi-1H-pirazol den 10 tane yeni disazo bileşiği sentezlenmiş ve bazı spektroskopik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin endüstriye kazandırılması, ülke ekonomisine katma değer katması en büyük temennidir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Boyalar

Cisimlerin yüzeylerini dış etkilere korumak ve güzel bir görünüm kazanmalarını sağlamak amacı ile kullanılan değişik renklerdeki maddelere “boya” adı verilir. Boyalar bir bağlayıcı ile karıştırılmış çözünmeyen maddelerdir. Süspansiyon haline getirilerek yüzeye fırça veya püskürtme tabancası ile uygulanır. Hava ve sıcaklık etkisi ile kuruyan film altında kalan renk verici maddeler, cismin renkli görünmesini sağlar. Renk verici maddeler anorganik yapılı, sülyen, ultramin, karbon siyahı ve çeşitli metal oksitleri olabileceği gibi ftalosiyanın gibi organik moleküllerde olabilir. Boyalar çoğunlukla anorganik bileşiklerdir. Uygulandıkları cisim ile kimyasal etkileşime girmezler, sadece yüzeylerinde film oluşturarak güzel görünüm ve koruma sağlarlar. Bu yüzden uygulandıkları yüzeyden kolaylıkla ayrılabilirler. Kalıcı bir koruma sağlayamazlar.

Doğal boyalar, insanlar tarafından kullanılan ilk boyalardır. Ancak sentetik muadillerinin piyasaya çıkmasıyla birlikte kullanımları neredeyse durdurulmuştur. Sentetik boyalar, esas olarak, tek kaynağı orijinal kömür katranı olan anilin bazlıdır. Kimyasal yapı açısından boyalar inorganik veya organik bileşiklerdir. Pigmentler uygulandıkları ortamda pratik olarak çözünmezler. Ek bileşikler vasıtasıyla bir substrata bağlanmaları gerekir; boyalardaki polimerler bu substratlara örnektir. Boyalar uygulama yöntemine göre asit, azoik, bazik, direkt, dispers, mordan, reaktif, kükürt ve tekne boyaları olarak sınıflandırılır. Öte yandan boyalar kimyasal olarak azo, nitro, nitroso, diarilmetan, triarilmetan, ksanten, antrakinoid, akridin, siyanin, kinon-imin, ftalosiyanın ve tiyazol boyalarına ayrılır (Bafana ve diğ. 2011).

Ne yazık ki, boyaların sistematik bir isimlendirmesi yoktur. Bu nedenle, tek bir boyanın birçok farklı adı olabilir. Örneğin, Rosered boyasının üç adı vardır; Rosaniline, Macenta ve Fuchsine. Bu zorluğu önlemek için, Boyacılar ve Renk Uzmanları Derneği ve Amerikan Tekstil Kimyagerleri ve Renk Uzmanları Derneği, her boyaya kendi CI numarasının atandığı bir Renk İndeksi derlemiştir. Renk indeksinin şu anki güncel internet sitesinde 27000 çeşit rengin kaydı mevcuttur. Bu farklı tonlar hem boyalar hem de boyarmaddelerin üretiminde kullanılmaktadır.

## 2.2. Boyarmaddeler

19.yy'ın sonuna kadar bu renklerin tamamı doğal kaynaklardan elde edilmiştir. Çoğunluğu bitkisel kökenliydi; bitkiler, ağaçlar ve likenler, bazıları ise böceklerden ve yumuşakçalardan özütlenmiştir. Doğal boyaların kullanıldığı binlerce yıl boyunca, doğanın boyaların kararsızlığını yansıtan, herhangi bir pratik kullanımda kalıcılığının etkilenebileceği kanıtlanmıştır. Boyaların cisimler üzerinde tabaka oluşturması ve bu kolaylıkla cisimden ayrılması, cismin yapısına işleyen, cisimle etkileşerek bir parçası haline gelen boyarmaddelerin kullanımını artırmıştır.

Tarihin ilk devirlerinde boyarmaddeler kullanılmaya başlanmıştır. İnsanlar kullandıkları kıyafetleri, silahları, araç gereçleri renklendirmeye çalışmıştır. Hatta İspanya'da milattan önceki devirlere ait mağara resimlerinde renkli topraklar kullanıldığı tespit edilmiştir.

Milattan önceki dönemlerde Mezopotamya'da, Mısır'da bulunan birçok eserde insanların doğadan elde ettikleri boyar maddeleri kullandıkları anlaşılmıştır.

Boyarmaddelerin kullanım alanları hem dünyada hem ülkemizde artmaktadır. Tekstil, plastik, deri, sentetik lif üretim, kağıt, kozmetik, ilaç, gıda, inşaat, cam, porselen ve otomotiv sanayi gibi birçok alanda kullanıldığı bilinmektedir (Abel 2012).

Bunun yanında özellikle heterosiklik yapıdaki azo boyarmaddelerin son yıllarda antibakteriyel, antiinflamatuvar ve antitümör özellikleri ile ilgili çalışmalar da hız kazandı (Gouda ve diğ. 2016).

Boyarmaddelerin kullanıldığı cisimlerin renklendirilmesi, boya moleküllerindeki bazı gruplardan kaynaklanır. Boyalarda asıl rengi taşıyan kısma **kromofor** grup denir. Kromofor grupların her birinin sahip oldukları titreşim frekansları ve dalga boyları farklıdır. Bu sayede her bir kromofor grup farklı dalga boyundaki ışınları absorbe eder veya yansıtır. Kromofor grupların hepsi çift bağ içeren gruplardır.

**Kromofor grup:** Elektronik absorbsiyondan sorumlu doymamış gruplardır. Diğer ifade ile absorbsiyon yapan elektronlara sahip atom gruplarıdır.

**Oksokrom grup:** Bir kromofora takıldığında dalga boyu ve absorpsiyon şiddetini değiştiren doymuş gruplardır. Oksokrom gruplar gerçekte 200 nm ve üstünde, yani UV-VIS bölgede, bir absorpsiyon yapmayan gruplardır (Franco ve diğ. 2018).

## 2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddelerin sınıflandırılması iki farklı bakış açısıyla yapılabilir. Bu bakış açılarından birincisi boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması, ikincisi ise boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılmasıdır.

### 2.3.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

**Bazik (katyonik) Boyarmaddeler:** Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler.

**Asit Boyarmaddeleri:** Genel formülleri  $Bm-SO_3-Na^+$  (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyar maddeleri molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu veya karboksilik asit grubu içerirler.

**Direkt Boyarmaddeler:** Kimyasal yapılarına göre mono, dis veya poliazo bileşikleridir. Yapıları sülfö veya karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir.

**Mordan Boyarmaddeler:** Bu maddeler asidik veya bazik fonksiyonlu grup içerirler ve bitkisel veya hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar.

**Reaktif Boyarmaddeler:** Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir.

**Küpe Boyarmaddeleri:** Bu grupta bulunan boyar maddelerin yapılarında en az iki karbonil grubu olan, birbirleri ile doymamış bağlarla birleşen yapılar olduğu belirtilmektedir. İndirgeme reaksiyonları ile suda çözünür hale getirilirler.

**İnkişaf Boyarmaddeleri:** Elyaf üzerine oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyar maddeler bu sınıfa girer. Azoik boyar maddeler de denilen Naftol AS boyar maddeleri, ftalosiyanın boyar maddeleri bu sınıftandır.

**Metal-kompleks Boyarmaddeler:** Belirli gruplara ait bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleksleri ile oluşturdukları boyar maddelerdir.

**Dispersiyon Boyarmaddeleri:** Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir.

**Pigment Boyarmaddeleri:** Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir (Demirçalı 2018).

### 2.3.2.Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

**Nitro Boyarmaddeler:** Fenol, naftol veya aromatik aminlerin nitro grubu içeren türevleridir. Bunlar en eski sentetik boyalar olarak bilinmektedir. Asidik özellik gösterir.

**Azo Boyarmaddeler:** Yapısında bir veya birkaç azo grubu ( $-N=N-$ ) olan bileşiklerdir. Azo boyalar en yaygın kullanılan boyar maddeleridir.

**Nitrozo Boyarmaddeler:** Kimyasal yapılarında nitro ( $-NO_2$ ) grup olan bileşiklerdir. Yapısında  $-NO_2$  grubu taşıyan fenol, naftol, ya da aromatik amin türevleri bu grupta yer alırlar.

**Arilmetan Boyarmaddeler:** Yapısında kinoid grubu olan diaril ve triarilmetanın türevleridir.

**Kinokridonlar:** Yapılarında akridon grubu olan bileşiklerin, bu grupta bulunduğu belirtilmektedir. Bu grupta yer alan boyar maddeler akridin türevleridir.

**Kinonimin Boyarmaddeler:** Bu grup boyalar renksiz kinonimin ve p-kinondiimin türevleridir. Oksazinler, trazinler ve azinlerdir. Bunlar genellikle deri boyanması için kullanılır.

**Antrakinon Boyarmaddeler:** -antrakinon türevleridir. Bu sınıf boyalar oksit ve amino + antrakinon boyalarına ayrılır.

**Polisiklik Küp Boyarmaddeler:** Yapısında en az iki karbonil grubu olan ve birbiri ile doymamış bağlarla birleşen bileşiklerdir.

**İndigo Boyarmaddeler:** İndigo ve onun türevleri, trioindigo ve onun türevleridir.

**Kükürtlü Boyarmaddeler:** Suda çözünen kükürtlü boyalardır. Kükürtlü boyalar genellikle organik bileşiklerin kükürtle, sodyum sülfitle, sodyum polisülfitle yüksek sıcaklıklarda karşılıklı reaksiyonundan ele edilir.

**Polimetin Boyarmaddeler:** Yapısında polimetin ( $-CH=$ ) ve heteroatomlar olan bileşiklerdir. Bu sınıf boyalar katyon boyalar olup poliakrilonitril liflerinin (nitron) boyanması için kullanılır.

**İzometil Boyarmaddeler:** İzindoleninlerin yapısında ( $=C=N-$ ) grubu olan bileşiklerdir.

### 2.4. Azo Boyarmaddeler

Boyarmaddelerin en fazla kullanılan çeşidi azo boyarmaddelerdir. Primer aromatik aminlerin diazolama çalışmaları sonucunda Griess, 1860'lı yıllarda ilk azo boyarmaddesini bulmuştur. Azo boyarmaddeler en genel tanımıyla yapısında bir veya birkaç azo grubu ( $-N=N-$ )

olan bileşiklerdir. Azo boyarmaddeler, yapısındaki azo grubu sayısına bağlı olarak mono-azo, di-azo, tri-azo ve poli-azo boyarmaddeler olarak isimlendirilmektedir.

Griess den kısa bir süre sonra 1861 yılında Mene ilk azo boyarmaddenin (Anilin Sarı) üretimini yapmıştır. Daha sonra Martius tarafından 1863'te Bismarck Brown bulunmuştur. Modern endüstride gerçekleştirilen ilk boya üretimi 1875 yılında Caro ve Witt tarafından BASF (Badische Anilin & Soda-Fabrik), Almanya'da gerçekleştirilmiştir. Üretim sürecinde diazotizasyon ve azo birleştirme yapılmıştır (Morris ve Travis 1992). Kimyasal adlarının karmaşıklığı nedeniyle, azo renklendiricilere yalnızca IUPAC (Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği) veya CAS (Kimyasal Özetler Servisi) terminolojisi kullanılarak atıfta bulunulur. Teknik literatür, azo renklendiricilerin kimyasal yapısına veya renge göre sınıflandırılmasını benimsemiştir. Renk İndeksi sisteminde, azo renklendiriciler kimyasal sınıfa uygun olarak 11000 ile 39999 arasında değişen sayılarla sağlanır (Tablo 2.1).

**Tablo 2.1:** Azo boyarmaddelerin sınıflandırılması

| Kimyasal Sınıfı | Renk İndeks No |
|-----------------|----------------|
| Mono azo        | 11000-19999    |
| Bis-azo         | 20000-29999    |
| Tris-azo        | 30000-34999    |
| Poliazo         | 35000-36999    |
| Azoik           | 37000-39999    |

Azo bileşikleri bugün boyarmadde kimyasında en büyük üretim hacmini temsil etmektedir. Azo boyarmaddelerin büyük başarısı birkaç faktörden kaynaklanmaktadır: birleştirme reaksiyonunun basitliği, yapısal varyasyonlar için muazzam olasılıklar ve bu boyarmaddeler için çok çeşitli uygulamaların ihtiyaçlarına adaptasyon ve genellikle azo bileşiklerinin çok yüksek molarda oluşu (Schwander 1982). Aynı zamanda hem hafif hem de ıslaklık açısından orta ila yüksek haslık özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Doğal ve sentetik malzemelerin boyanması, ilaç, mürekkep, kozmetik, gıda ve boya gibi çeşitli uygulamalarda azo boyarmaddeler yaygın şekilde kullanılmaktadır.

#### 2.4.1. Azo Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

Azo boyarmaddeler,  $sp^2$  hibritleşmesi yapan azo grubu içeren renkli kimyasallardır. Karbon azot arasındaki bağ açısı  $120^\circ$  dir. Yapılarında birden fazla azo grubu ( $-N=N-$ ) olabilir;

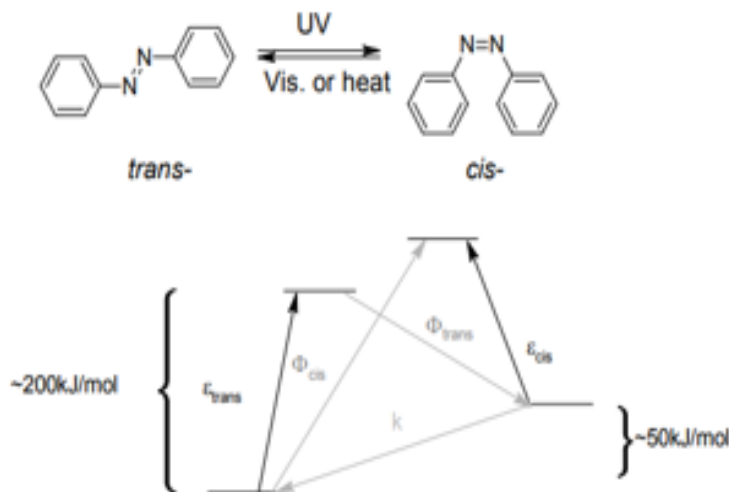
monoazo boyalarında bir, diazo boyalarında iki, triazo boyalarda ise üç tane azo grubu bulunmaktadır (Fatima ve diğ. 2017).



**Şekil 2.1:** Bazı azo boyarmaddelerin kimyasal yapısı (Bafana ve diğ. 2011).

Azo boyaları en az bir, çoğunlukla iki tane aromatik halka ve azo grubu içermektedir. Bu bileşikler, cis- formundan daha kararlı olan trans- formunda bulunmaktadır.

Şekil 2.2’de tüm bu cis trans yapıların izomerizasyon kapasiteleri verilmiştir.



**Şekil 2.2:** Azobenzen bileşiklerinin izomerizasyon kapasiteleri (Jarad ve diğ. 2018).

Aromatik azo bileşiklerinin asidik bazik özellikleri göstermeleri boyarmadde olarak kullanımları açısından önemlidir. Azo boyarmaddelerin bazik veya asidik özellik göstermeleri yapısında bulunan amino- ya da oksis- grubundan dolayıdır. Azo boyarmaddelerin yapısında sülfos- grubu bulunduğunda asidik özellik yükselmektedir ve Na- tuzları (çözünen azo boyalar), Ba ve Ca- tuzları olarak (çözünmeyen azo boyalar, laklar) kullanılmaktadırlar. Yapısında sülfos- ve karboksil- grup olmayan azo boyarmaddeler suda çözünmezler. Bu tip boyar maddelerin yer aldığı grup pigment boyarmaddelerdir.

#### **2.4.2. Azo Boyarmaddelerin Kalıcılığı**

Boyaların faydalı olması için yüksek derecede kimyasal ve fotolitik stabilizeye sahip olması gerekir. Daha sonra, fotoliz, azo boyalar için önemli bir bozunma yolu olarak kabul edilmez. Mikrobiyal saldırıya karşı stabilite, ürünlerin ömrünü uzatabileceğinden, azo boyarmaddelerin de gerekli bir özelliğidir.

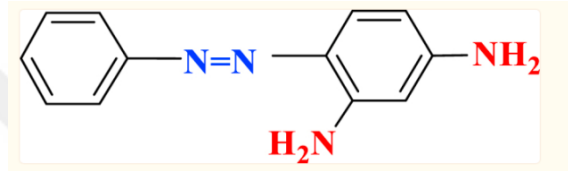
Pagga ve Brown (1986), kısa süreli aerobik biyolojik bozunma testlerinde 87 boyamaddesini test etmiş ve azo boyaların bu tür testlerde önemli herhangi bir biyolojik bozunma gösterme olasılığının düşük olduğunu doğrulamıştır (Shah 2014). Azo boyaların yeniden kireçlenmesi, genellikle ksenobiyotik olarak kabul edilen iki özellik olan sülfonat gruplarının ve azo bağlarının varlığına bağlanmıştır (Şekil 2.1). 1983’de yapılan çalışmada sülfonat grubu ile ikamenin Orange I ve Orange II azo boyalarının bozunmasına müdahale ettiğini göstermiştir (Kulla ve diğ. 1983). Aksi takdirde bu maddeleri mineraliz edebilen bir *Pseudomonas*’u. Benzer şekilde, azo gruplarının elektron çekme karakteri elektron eksikliğine neden olur ve azo bileşiklerini oksidatif katabolizmaya daha az duyarlı hale getirir. Aslında azo boyaların çoğu anaerobik koşullar altında metabolize edilir. 1980’de yapılan başka bir çalışmada, farklı tekstil boyalarının çeşitli mikroorganizmalar tarafından dekolorizasyonunu incelemiş ve dekolorizasyonun sadece anaerobik koşullarda meydana geldiğini bulmuştur (Wuhrmann ve diğ. 1980). Aynı zamanda bir kültür tarafından anaerobik boya renksizleştirilmesini teşvik etmek için ortamın oksidasyon/reduksiyon potansiyelini düşüren yüksek solunum hızına sahip bir bakteri de kullanmıştır (Bafana ve diğ. 2011). Ayrıca, bazı çalışmalar gibi fotosentetik bakterilerin ve azoredüktazı aşırı eksprese eden rekombinant bakterilerin sadece anaerobik koşullar altında sülfonatlı azo boyarmaddelerin renksizleştirilebildiğini göstermiştir (Liu ve diğ. 2007). Ek olarak, elektron çeken gruplarla ikame, elektrofiliği ve dolayısıyla azo boyaların indirgeyici metabolizmasını artırır (Hsueh ve diğ. 2009). Bu nedenle, elektron çeken gruplara sahip azo boyalar (örneğin Reaktif Siyah 5'teki sülfonat grubu) boyalardan daha kolay giderilir.

Elektron salan gruplarla (örneğin, Reactive Blue 171'de –NH-triazin) beraber azo bağına göre orto pozisyonda elektron çeken gruplara sahip izomerlerin rengi, para pozisyonunda elektron çeken gruba sahip olanlara kıyasla daha yavaş renksizleşir. Bu muhtemelen azo bağlantısının yakınındaki ikame edicinin sterik engellemesinden kaynaklanmaktadır (Bafana ve diğ. 2011).

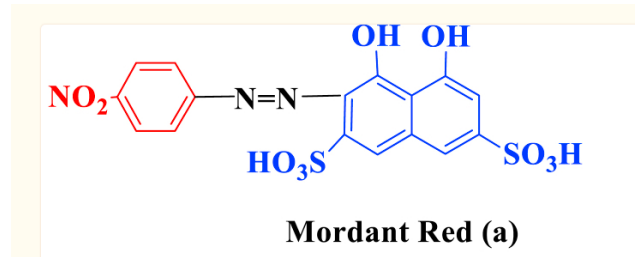
### 2.4.3. Azo Boyarmadde Çeşitleri

#### 2.4.3.1. Monoazo Boyarmaddeler

Tek bir çift azo grubu içerir. Genel formülleri Z-N=N-W şeklindedir. Buradaki Z ve W heterosiklik veya karboksilik benzen gruplarıdır.



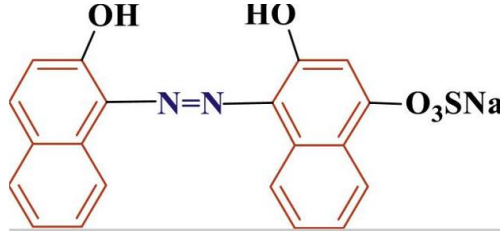
Şekil 2.3: Krosoidinin kimyasal yapısı



Mordant Red (a)

Şekil 2.4: Mordant kırmızının kimyasal yapısı

Heterosiklik bileşenleri naftalin olduğunda elde edilen azo boyarmadde poliamid substratlarını siyaha boyamak için yaygın olarak kullanılırlar ve bir krom kompleksi verirler, bu ailenin bir örneği tekstil boyası Mordant Black 17, [CI No.15705], Mordant Black monosülfonatlı aromatik bir azo bileşiğidir.

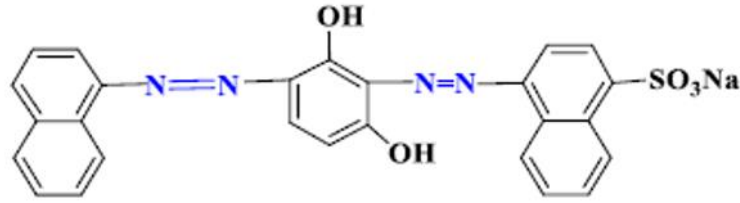


Şekil 2.5: Mordant siyahın kimyasal yapısı

#### 2.4.3.2. Disazo Boyarmaddeler

Bu gruptaki boyarmaddeler iki adet -N=N- yapısı içerirler. Üç farklı metotla elde edilirler;

Birincil disazo sentezi, iki mol azoik asidin aynı bağlama terimi üzerinde bir birleştirme reaksiyonu ile yapılır. Şekil 2.6’da örneği gösterilen boyarmadde resorsinol ve m-fenilendiamin türevleridir. Kahverengi, yeşil, mat mavi ve siyah renklidir.



Şekil 2.6: Kahverenginin kimyasal yapısı

İkinci tip olan ikincil disazo boyalar ise iki kez diazotize edilen ve aynı veya farklı terimlerle birleştirilen bir diaminden türetilirler. Şekil 2.7, benzidin fonksiyonu içeren mavi direkt boyanın yapısını göstermektedir (Bafana ve diğ. 2011).



Şekil 2.7: Direkt mavinin kimyasal yapısı.

### 2.4.3.3.Poliazoz Boyarmaddeler

Poliazoz boyalar, azo grubunun aynı molekülde üç veya daha fazla kez tekrarlanması ile karakterize edilen karmaşık boyalardır. Koyu tonlarda deri boyamak için tasarlanmıştır. Bu boyarmaddeler kırmızı, kahverengi ve koyu siyah renkte olur.

### 2.4.4. Azo Boyarmaddelerin Kimyasal Özellikleri

#### 2.4.4.1. Reaksiyona Girme Eğilimleri

Genel olarak, bir boyanın reaktivitesi, reaktif kısmının yapısına bağlıdır. Diklorotriazinler en reaktif olanlardır. Bunu di veya tetrafloropirimidinler ve diklorokinoksalinler ve ardından monoflorotriazinler izler. Orta reaktiviteye sahip boyalar, iki işlevli boya tipi monoklorotriazin/vinilsülfon olan vinilsülfonlardır. Bu azo boyarmaddelerden sonra aminoklorotriazinlerin yapısından türetilen ve düşük reaktiviteye sahip olan oksimetilklorotriazinler gelir. Son olarak, trikloropirimidinler en düşük reaktiviteye sahip azo bileşikleridir. Tutarlılık, çalışılan boyanın reaktif kısmına bağlı olarak tekstil destek yüzeyindeki bir boyayı absorbe etme gücüdür (Muhammad ve diğ. 2018). Şekil 2.8 azo boyarmaddelerin reaktif kısmına göre artan düzende kalıcılık diyagramını göstermektedir (Benkhaya ve diğ. 2020).

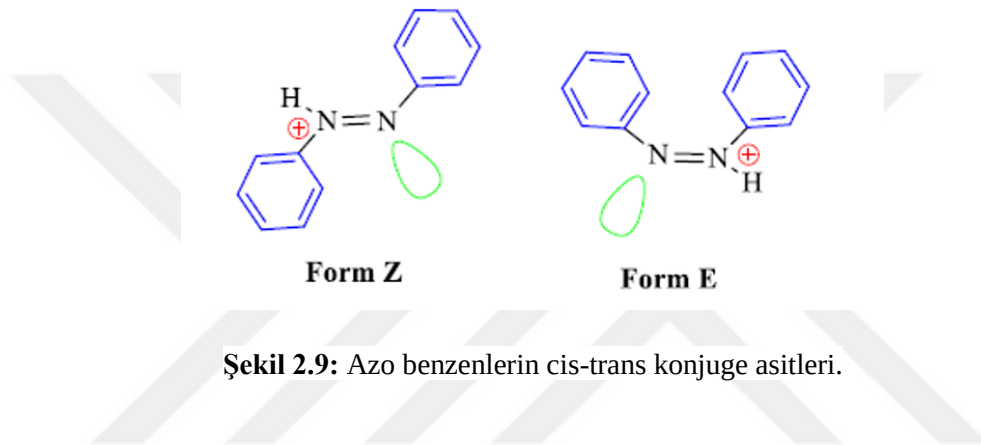


Şekil 2.8: Azo boyarmaddelerin reaktif kısmına göre artan düzende kalıcılık diyagramı.

#### 2.4.4.2.Azo Boyarmaddelerin İzomerizasyonu

Azobenzen molekülünde iki izomerik form Z ve E vardır. E formu kararsız olduğundan fotoizomerizasyon ile trans formdan elde edilir. Genel olarak izomerizasyon, bir molekülün tamamen aynı atomlara sahip başka bir moleküle dönüştürülmesi işlemidir, ancak atomların

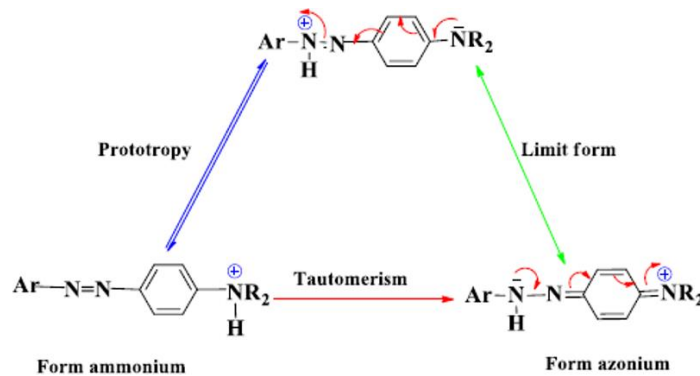
farklı bir düzeni vardır. Bazı moleküllerde ve belirli koşullar altında izomerizasyon kendiliğinden gerçekleşir. Azobenzenin ilginç uygulamalarının anahtarı, termal olarak daha kararlı E konfigürasyonu ile yarı kararlı Z formu arasındaki azo bağının izomerizasyonudur. Asit ortamda iki azobenzenleri Trans ve Cis formları, farklı konjuge asitlerin oluşumuna neden olur (Şekil 2.9). Aynı anlamda, amino-azobenzenlerin göçü, rezonans kararlı bir amonyum-azonyum tautomerizmi verir (Şekil 2.10). Azo fenol kinonhidrazontautomerizmi, bir azo parçasında orto veya para içinde azoikameliazobenzenler durumunda iyi bilinen fenomendir. Şekil 2.11, hidroksiazo benzen halkalarının hidroksiazo benzen totomerizminin bir örneğini göstermektedir (Angelini ve diğ. 2017).



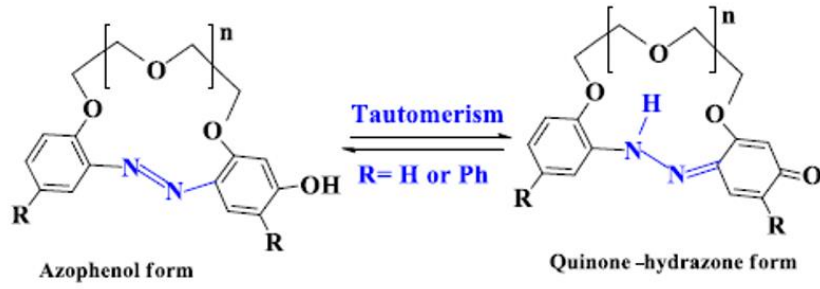
Şekil 2.9: Azo benzenlerin cis-trans konjuge asitleri.

#### 2.4.4.3. Azo Boyarmaddelerin Taotomerisi

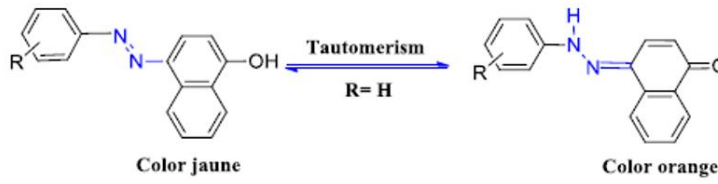
Azo/hidrazon tautomerizmi, protonun bir elementten diğerine molekül içi göçü ile sonuçlanır. Bu allomerizm tautomerizmi, ışık haslığı, boyama gücü ve benzerleri gibi belirli özelliklerin geliştirilmesiyle azo boyalar için önemlidir. İkincisi, boyanın karlılığını belirler. Bu nedenle azo boyalar, hidrazon olan bol miktarda tautomer formunda olmalıdır. Azo boyaların protonasyonu durumunda amino azo için azo/imino ve azonyum/amonyum boyaları gibi başka tautomerler de vardır (Feng ve diğ. 2017).



Şekil 2.10: Amonyum/azonyum tautomerisi.



**Şekil 2.11:** Azo fenol/kinonhidrazon tautomerizmi.



**Şekil 2.12:** Tautomeri yapısı.

#### 2.4.4.4. Azo Boyarmaddelerin Asit Baz Özelliği

Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur.

Amino azo benzenler hem azo grubunun  $\beta$  azotu üzerinden hem de amino grubundan protonlanır. 4-Fenilazo-N,N-dimetilanilin'in iki konjuge mono asidinin pKa değerleri azo azotunun amino azotundan daha bazik olduğunu göstermektedir (Ebead 2012).

#### 2.4.5. Azo Boyarmadde Sentezi

##### 2.4.5.1. Diazolama

Primer birincil aromatik aminin nitroz asitle bir diazonyum tuzu haline getirilmesidir. Aynı işlemle diaminden bis-diazonyum tuzu elde edilir. Buna tetrazolama denir. Diazoloma için aminler  $\text{NaNO}_2$  ile reaksiyona sokulur.

Diazyum tuzu  $\text{Ar-N}=\text{N-X}$  şeklinde gösterilir. Diazyum tuzları çok aktiftir.

#### 2.4.5.2. Kenetleme

Diazo bileşikleri fenol, aminofenol, bunların sulfon asitleri, asetik asit arilidleri ve pirazonlar, birçok alifatik, alisilik, heterosikliklenoller ve aromatik aminlerle diazonium bileşikleri haline geçer. Bu olaya kenetleme denir.

Azo boyarmaddelerin sentez reaksiyonları süresince çözeltilerin soğuk tutulması gerekir. Reaksiyonda çıkan azot gazlarının giderilmesi de önemlidir.

Direkt diazolama basitken, endirekt diazolama zor diazolanan aminosulfon asitleri için kullanılır. Birçok durumda nitroz asit yerine nitrosil sülfirik asit ( $\text{HSO}_4\text{NO}$ ) kullanılır. Bütün diazonium tuzları sulu çözeltilerde ayrışır.

Azo bileşiklerinde çifte bağ bulunması trans haldeki dayanıklı izomerin, cis durumundaki geçici izomere dönüşmesine yol açar. Bu olaya fototropi denir ve karanlık ortamda eski renk tekrar oluşur.

Diazo bileşiği ve bir kenetlenme bileşiğinin reaksiyonu sonucu azo kenetlenmesi meydana gelir. Bu reaksiyon sonucunda azo boyarmaddelerin oluşumu gerçekleşir. Reaksiyonlar aromatik sistem üzerinden ilerlerken aromatik yapının orto ve para bölgelerine - $\text{NH}_2$ , - $\text{NR}_2$ , - $\text{OH}$ , - $\text{OC}_2\text{H}_5$  gibi aktive edici gruplar bağlanarak azo bileşiklerin oluşumu ile sonuçlanır. Diazolanma sırasında oluşan kenetlenme bir elektrofilik aromatik süstitüsyon reaksiyonudur.

Diazonyum iyonlarının bileşik oluşturabildikleri X: - $\text{OH}$ , - $\text{NH}_2$ , - $\text{NHR}$  v.b gibi yapılar zayıf elektrofilik reaktifler olduklarından dolayı elektron verici süstitüentler taşıyan aromatik bileşikler ile reaksiyona girerler ve kenetlenme bileşeni olarak kullanılırlar (Walther ve diğ. 2021).

#### 2.4.6. Azo Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Canlı renklere sahip olduğu için tercih edilen azo boyarmaddeler, dünya çapındaki tüm sentetik boyaların yaklaşık %70'ini kapsar. Yapısal olarak organik boya sınıfına giren yaklaşık 3.000 azo boyarmadde çeşidi, ticari alanda pek çok sektörde kullanılıyor.

Azo boyarmaddeleri, sentez maddelerinin ucuz olması ve kolayca elde edilebilmeleri, boyama güçlerinin çok olması, renk aralığının yaygın olması ve boyama sonucu kendine özgü özelliklere sahip olması sebebiyle tercih edilir. Farklı fonksiyonel gruplara bağlı olarak sarı-kırmızı renkli olanları mavi kahverengi renkli olanlara göre daha yaygındır. Bu nedenle

fonksiyonel gruplar değiştirilerek ve hetero halkalı bileşikler kullanılarak renk değişimleri sağlanmaktadır.

Azo boyarmaddeler kâğıt sanayiden, tekstile, gıda sektöründen inşaat sektörüne çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Her geçen gün likit kristaller, kartuşlara kadar birçok yeni kullanım alanı eklenmektedir.

Azo boyarmaddelerin zararlarına rağmen son dönemdeki çalışmalarda antikanser, antifungal ve antibakteriyel özellikleri de araştırılmaya başlanmıştır.

Azo bileşikleri bakteriyel ve böcek öldürücü etki gibi biyolojik aktivite gösterirler. Azo metin grupları iyi donör özelliğe sahiptirler. Heterosiklik halkalar içeren azo bileşiklerinin bir kısmı kanser tedavisinde kullanılmakta ve çoğunun önemli biyolojik etkinliğe sahip olduğu bilinmektedir (Chudgar ve Oakes 2003).

### 3. DENEYSEL BÖLÜM

#### 3. 1. Materyal ve Method

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyisel bölümde p-nitro anilin, p-klor anilin, m-nitro anilin, m-metoksi anilin (m-anisidin), m-klor anilin, m-metil anilin (m-toluidin), o-nitro anilin, o-metoksi anilin (o-anisidin), o-klor anilin, o-metil anilin (o-toluidin), etil alkol, hidroklorik asit, sodyum asetat, sodyum nitrit, 3-amino krotononitril, 2-hidroksi etil hidrazin, 3-amino-5-hidroksi pirazol, DMF kimyasalları kullanılmıştır.

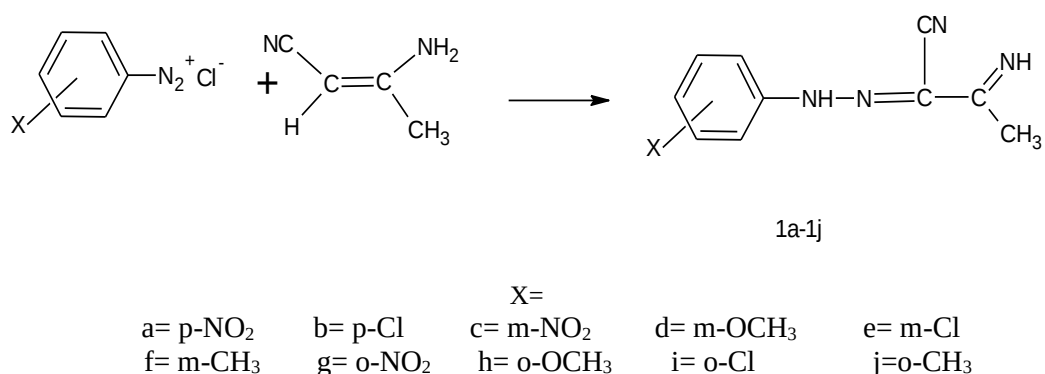
##### 3.1.2. Cihazlar

Elde edilen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal 9100 melting point cihazında ölçüldü. ATR-FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum Two spektrometresinde; <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Varian 400 MHz'lik cihazda; UV-Vis spektrumları PG Instruments T80+ cihazında ölçülüp sonuçlar kaydedilmiştir.

#### 3.2. Deneyisel Süreç

##### 3.2.1. 2-aril hidrazon 3- ketiminobütironitril (1a-1j) Sentezi

Çalışmada literatüre göre 10 adet anilin türevi diazolanarak 3-amino krotononitril ile kenetlenmiştir (1a-1j).



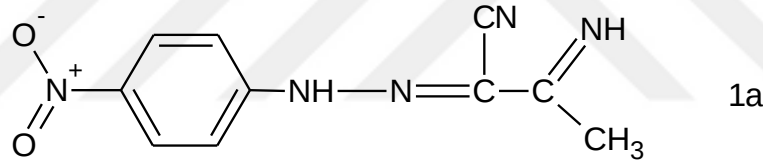
Şekil 3.1: 1a-1j bileşiklerinin genel sentez şeması.

### 3.2.1.1. 2-(4'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1a) Bileşiğinin Sentezi

100 ml beher içine 20 mmol (2,76 g) p-nitroanilin tartılmıştır. Üzerine 15 ml HCl ve 15 ml saf su pipet yardımıyla eklenmiş, buz banyosu içine alınıp karıştırılmaya başlanmıştır. Çözelti oluştuktan sonra daha önce başka bir beherde hazırlanmış 30 mmol (2,07 g) NaNO<sub>2</sub> su çözeltisi karışım üzerine damla damla ilave edilmiştir. 2 saat süreyle buz banyosu içinde karıştırılarak diazonyum tuzu elde edilmiştir.

150 ml beher içine 3-amino krotononitrilden 20 mmol (1,64 g) tartılıp, 20 ml etanol ve 10 ml saf su eklenmiştir. Daha sonra karışımın içine 49 mmol (4 g) sodyum asetat (NaCH<sub>3</sub>COO) yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karışım buz banyosunun içine alınarak manyetik karıştırıcı üzerine konulmuştur. Diğer beherdeki diazonyum tuzu damla damla ilave edilerek çözelti 2 saat süreyle karıştırılmıştır.

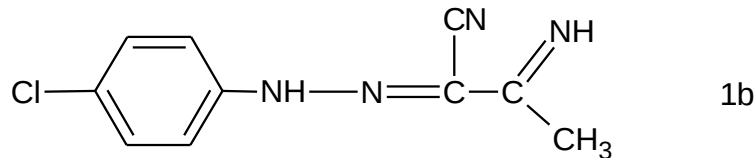
Elde edilen ürün suyla çöktürülmüş, süzölmüş ve DMF-Su yardımıyla kristallendirilip açık havada kurutulmuştur. Verim %70, E.N: 267°C.



Şekil 3.2: 1a bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.1.2. 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1b) Bileşiğinin Sentezi

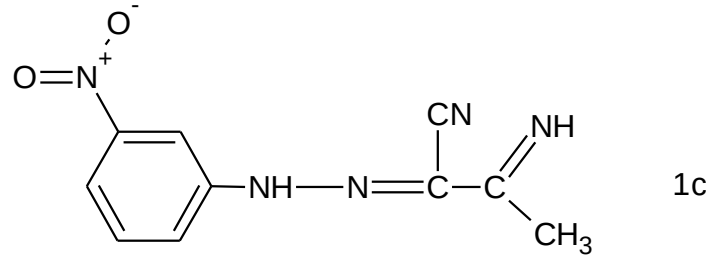
20 mmol (2,55 g) p-kloranilin kullanılarak aynı yöntemle 2-(4'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi. Verim: %70, E.N: 221-222°C.



Şekil 3.3: 1b bileşiğinin yapı formülü.

#### 3.2.1.3. 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1c) Bileşiğinin Sentezi

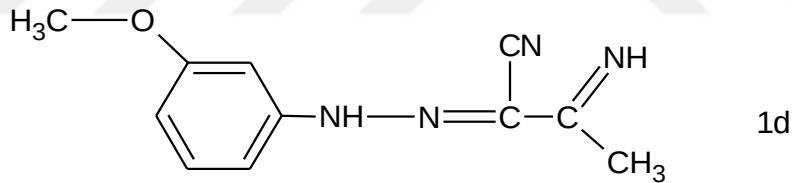
20 mmol (2,76 g) m-nitroanilin kullanılarak yukarıda belirtilen genel yöntemle 2-(3'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi. Verim: %85, E.N: 224-225°C.



Şekil 3.4: 1c bileşiğinin yapı formülü.

#### 3.2.1.4. 2-(3'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1d) Bileşiğinin Sentezi

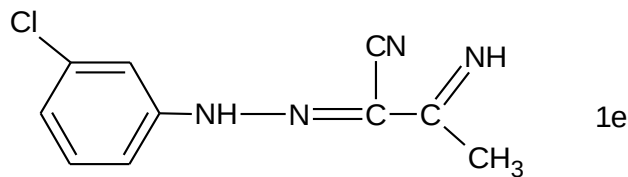
20 mmol (2,46 g) m-metoksianilin kullanılarak yukarıda belirtilen genel yöntemle 2-(3'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi. Verim: %70, E.N: 170-171°C.



Şekil 3.5: 1d bileşiğinin yapı formülü.

#### 3.2.1.5. 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1e) Bileşiğinin Sentezi

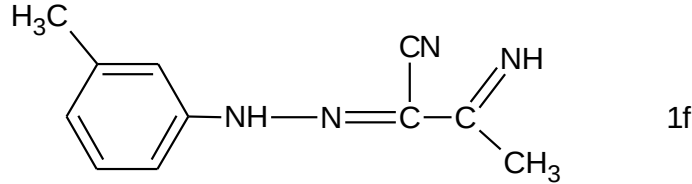
20 mmol (2,55 g) m-kloranilin kullanılarak yukarıda belirtilen genel yöntemle 2-(3'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi. Verim: %70, E.N: 183-184°C.



Şekil 3.6: 1e bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.1.6. 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1f) Bileşiğinin Sentezi

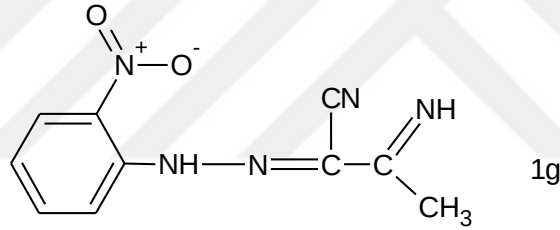
20 mmol (2,14 g) m-metilanilin kullanılarak yukarıda belirtilen genel yöntemle 2-(3'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi. Verim: %75, E.N: 158-159°C.



Şekil 3.7: 1f bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.1.7. 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1g) Bileşiğinin Sentezi

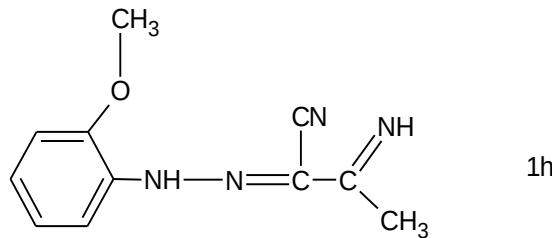
20 mmol (2,76 g) o-nitroanilin kullanılarak yukarıda belirtilen genel yöntemle 2-(2'-nitrofenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi. Verim: %65, E.N: 192-193°C.



Şekil 3.8: 1g bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.1.8. 2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1h) Bileşiğinin Sentezi

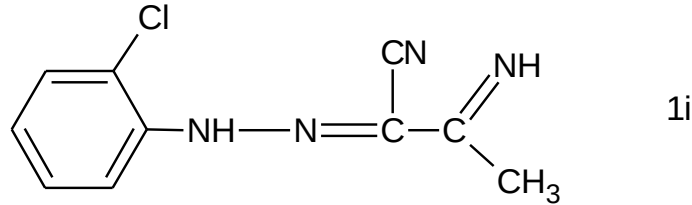
20 mmol (2,46g) o-metoksianilin kullanılarak yukarıda belirtilen genel yöntemle 2-(2'-metoksifenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril bileşiği sentezlendi. Verim: %72, E.N: 152-153°C.



Şekil 3.9: 1h bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.1.9. 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1i) Bileşiğinin Sentezi

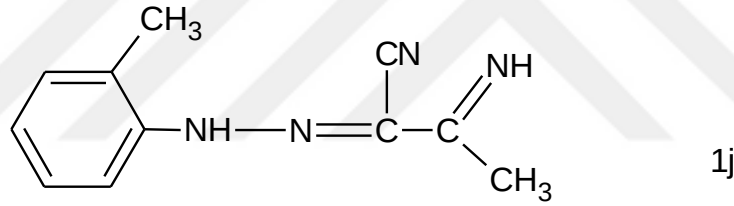
20 mmol (2,55 g) o-kloranilin kullanılarak yukarıda belirtilen genel yöntemle 2-(2'-klorfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril sentezlendi. Verim: %80, E.N: 115-116°C.



Şekil 3.10: 1i bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.1.10. 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril (1j) Bileşiğinin Sentezi

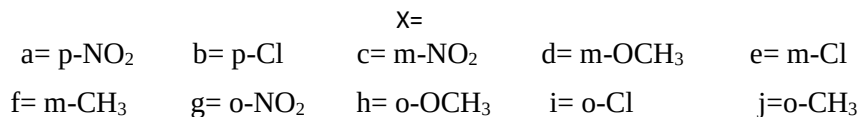
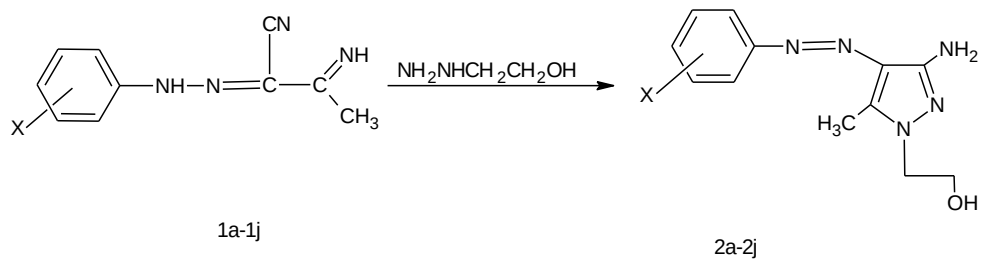
20 mmol (2,14 g) o-kloranilin kullanılarak yukarıda belirtilen genel yöntemle 2-(2'-metilfenilhidrazon)-3-ketiminobütironitril sentezlendi. Verim: %82, E.N: 110-111°C.



Şekil 3.11: 1j bileşiğinin yapı formülü.

## 3.2.2. 2. Basamak

1. aşamada elde ettiğimiz bileşiklerin 1g'ı tartılarak 250 mL'lik yuvarlak dipli cam balon içerisinde 50 mL etil alkol ile çözülmüştür. İçerisine 30 mmol (2,25 g) 2-hidroksi etil hidrazin eklenerek mantolu ısıtıcıya konulmuştur. Isıtıcıda geri soğutucu altında karıştırılarak 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Elde edilen bileşik su ile çöktürülüp süzölmüştür. Kurutulduktan sonra DMF-Su yardımıyla kristallendirilmiştir. 2. aşamadaki bileşiklerin halka kapama sentezi literature göre gerçekleştirilmiştir (Karci ve Karci 2008).

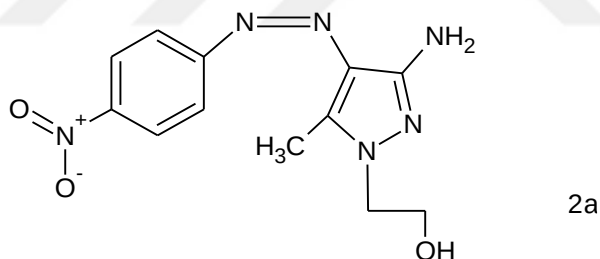


**Şekil 3.12:** 2a-2j bileşiklerinin genel sentez şeması.

### 3.2.2.1. 3-amino-5-metil-4-(4'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2a)

#### Bileşiğinin Sentezi

3.2.2.'de anlatılan prosedüre göre 1a bileşiğinden 4,3 mmol (1g) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim: %70, E.N: 233-234°C.

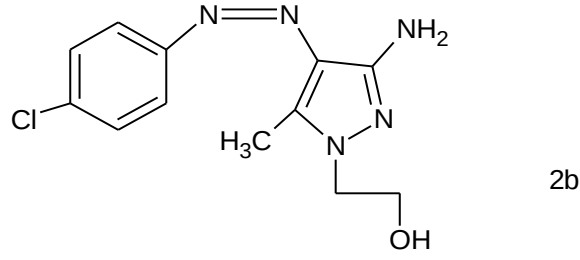


**Şekil 3.13:** 2a bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.2.2. 3-amino-5-metil-4-(4'-klorofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2b)

#### Bileşiğinin Sentezi

3.2.2.'de anlatılan prosedüre göre 1b bileşiğinden 4,5 mmol (1g) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim: %68, E.N: 190-191°C.

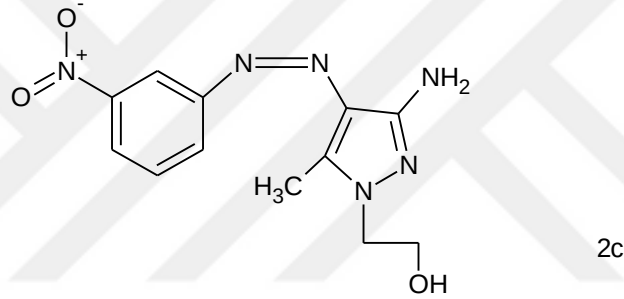


**Şekil 3.14:** 2b bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.2.3. 3-amino-5-metil-4-(3'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2c)

#### Bileşiğinin Sentezi

3.2.2.'de anlatılan prosedüre göre 1c bileşiğinden 4,3 mmol (1g) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim %76, E.N: 229-230°C.

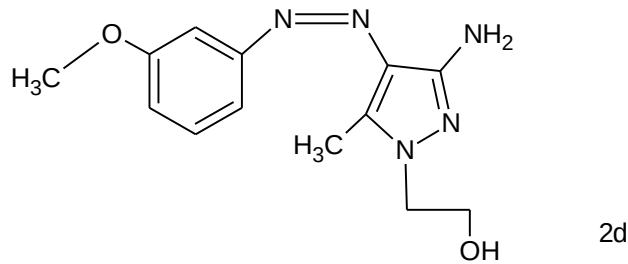


**Şekil 3.15:** 2c bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.2.4. 3-amino-5-metil-4-(3'-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2d)

#### Bileşiğinin Sentezi

3.2.2.'de anlatılan prosedüre göre 1d bileşiğinden 4,6 mmol (1g) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim: %75, E.N: 187-188°C.

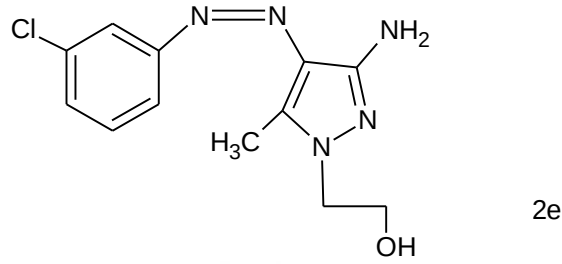


**Şekil 3.16:** 2d bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.2.5. 3-amino-5-metil-4-(3'-klorofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2e)

#### Bileşiminin Sentezi

3.2.2.'de anlatılan prosedüre göre 1g bileşiminden 4,5 mmol (1g) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim: %78, E.N: 193-194°C.

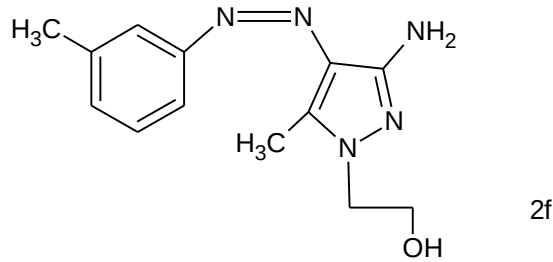


Şekil 3.17: 2e bileşiminin yapı formülü.

### 3.2.2.6. 3-amino-5-metil-4-(3'-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2f)

#### Bileşiminin Sentezi

3.2.2.'de anlatılan prosedüre göre 1f bileşiminden 5 mmol (1g) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim: %75, E.N: 148-149°C.

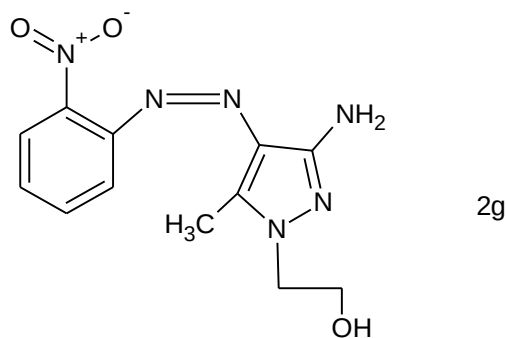


Şekil 3.18: 2f bileşiminin yapı formülü.

### 3.2.2.7. 3-amino-5-metil-4-(2'-nitrofenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2g)

#### Bileşiminin Sentezi

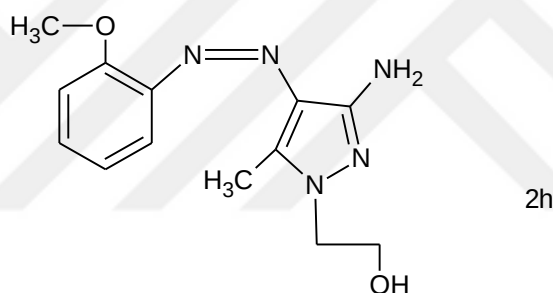
3.2.2.'de anlatılan prosedüre göre 1g bileşiminden 4,3 mmol (1g) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim: %82, E.N: 187-188°C.



**Şekil 3.19:** 2g bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.2.8. 3-amino-5-metil-4-(2'-metoksifenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2h) Bileşiğinin Sentezi

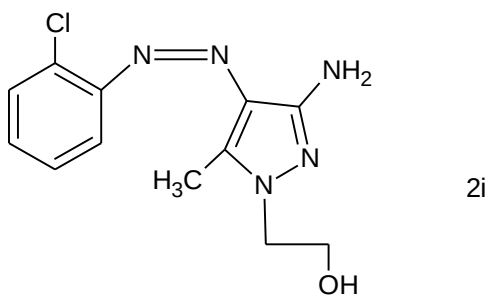
3.2.2.'de anlatılan prosedüre göre 1h bileşiğinden 4,6 mmol (1g) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim: %73, E.N:168-169°C.



**Şekil 3.20:** 2h bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.2.9. 3-amino-5-metil-4-(2'-klorfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2i) Bileşiğinin Sentezi

3.2.2.'de anlatılan prosedüre göre 1i bileşiğinden 4,5 mmol (1g) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim: %80, E.N: 198-199°C.

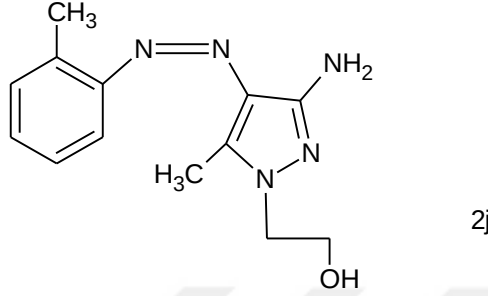


**Şekil 3.21:** 2i bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.2.10. 3-amino-5-metil-4-(2'-metilfenil)azo-1-(2-hidroksietil)-1H-pirazol (2j)

#### Bileşiminin Sentezi

3.2.2. de anlatılan prosedüre göre 1j bileşiminden 5 mmol (1g) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim: %83, E.N: 160-161°C.



Şekil 3.22: 2j bileşiminin yapı formülü.

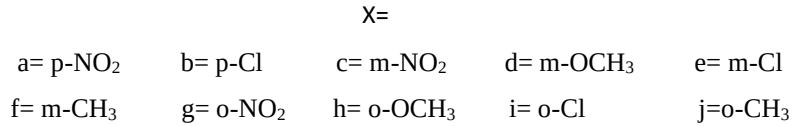
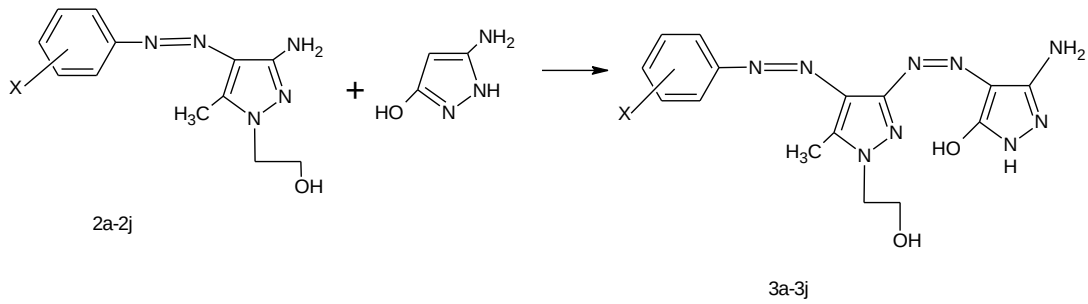
### 3.2.3. 3. Basamak

2. basamakta sentezlenen 2a-2j bileşiklerinin 1 gramlarının mmol değerleri hesaplanıp tartılarak 100 mL'lik behere eklenmiştir. Üzerine önce 15 mL asetik asit, daha sonra 15 mL HCl eklenmiştir. Buz banyosunun içine konulmuştur.

Başka bir behere elde edilen mmol değerlerinin 1,5 katı oranında NaNO<sub>2</sub> az suda çözülerek damla damla eklenmiştir. 2 saat süreyle buz banyosu içerisinde manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonrasında NaNO<sub>2</sub> çözeltisi 2a-2j bileşiklerine ilave edilerek diazonyum tuzu oluşturulmuştur.

150 ml'lik behere 2a-2j bileşikleriyle aynı mmol de NaOH konularak 25 mL suda çözülmüştür. Üzerine 3-amino-5-hidroksi 1H-pirazol'den eşit mmol'de eklenmiştir.

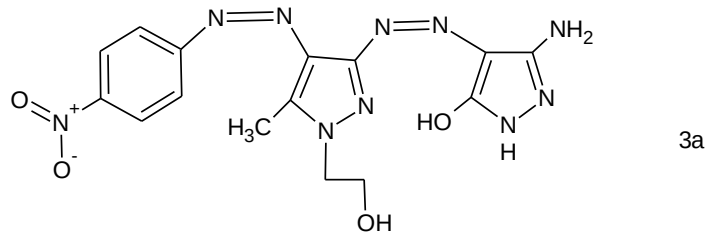
Daha sonra başta elde edilen diazonyum tuzu hazırlanan kenetlenme bileşiğine damla damla ilave edilmiştir. Buz banyosunun içinde iki saat süreyle karıştırılarak nihai ürün sentezlenmiştir. Elde edilen ürün suyla çöktürülmüş, daha sonra süzülüp kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan ürünler DMF-Su yardımıyla kristallendirilmiştir.



**Şekil 3.23:** 3a-3j bileşiklerinin genel sentez şeması.

### 3.2.3.1. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(4'-nitrofenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3a) Bileşiğinin Sentezi

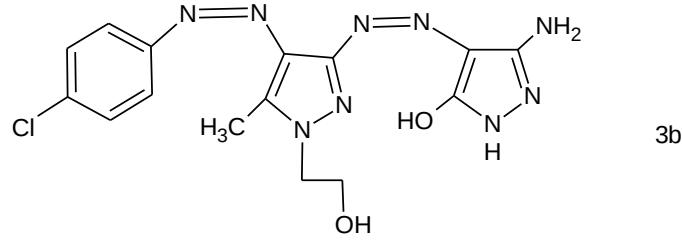
3.2.3.'de belirtilen prosedür izlenerek 3,5 mmol (1g) 2a maddesinden alınıp, 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(4'-nitrofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol bileşiği sentezlendi. Verim: %73, E.N: 258-259°C.



**Şekil 3.24:** 3a bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.3.2. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(4'-klorofenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3b) Bileşiğinin Sentezi

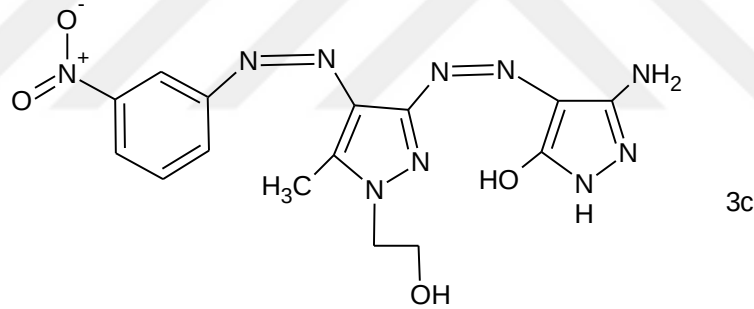
3.2.3.'de belirtilen prosedür izlenerek 2b maddesinden kristallendirme sonucunda elde edilen 3,6 mmol (1g) alınıp 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(4'-klorofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol bileşiği sentezlendi. Verim: %70, E.N: 228-229°C.



Şekil 3.25: 3b bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.3.3. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-nitrofenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3c) Bileşiğinin Sentezi

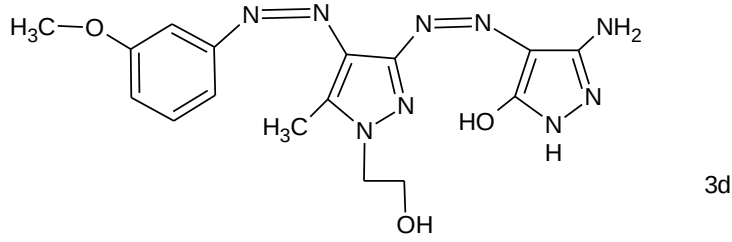
3.2.3.'de belirtilen prosedür izlenerek 2c maddesinden kristallendirme sonucunda elde edilen 3,5 mmol (1g) alınıp 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-nitrofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol maddesi sentezlendi. Verim: %85, E.N: 231-232°C.



Şekil 3.26: 3c bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.3.4. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-metoksifenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3d) Bileşiğinin Sentezi

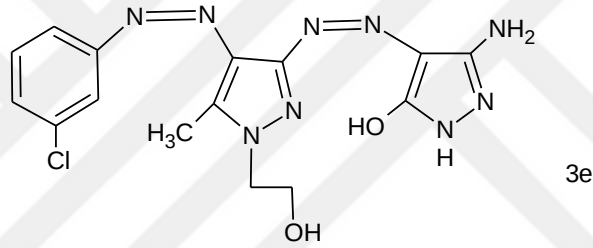
3.2.3.'de belirtilen prosedür izlenerek 2d maddesinden kristallendirme sonucunda elde edilen 3,7 mmol (1g) alınıp 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-metoksifenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol maddesi sentezlendi. Verim: %68, 210-211°C.



Şekil 3.27: 3d bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.3.5. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-klorofenil)azo]-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3e) Bileşiğinin Sentezi

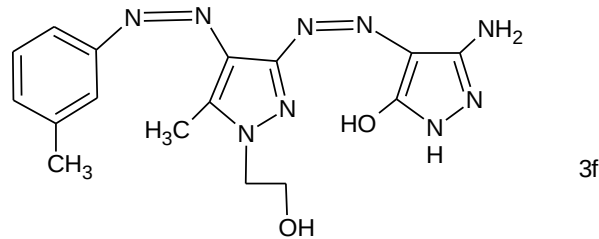
3.2.3. de belirtilen prosedür izlenerek 2e maddesinden kristallendirme sonucunda elde edilen 3,6 mmol (1g) alınıp 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-klorofenil)azo]-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol maddesi sentezlendi. Verim: %65, E.N: 207-208°C.



Şekil 3.28: 3e bileşiğinin yapı formülü.

### 3.2.3.6. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-metilfenil)azo]-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3f) Bileşiğinin Sentezi

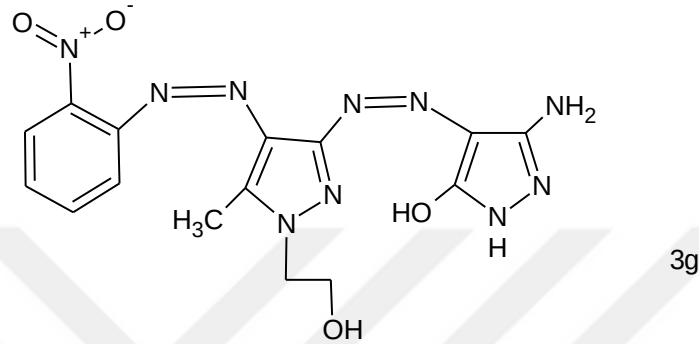
3.2.3. de belirtilen prosedür izlenerek 2f maddesinden kristallendirme sonucunda elde edilen 3,9 mmol (1g) alınıp 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-metilfenil)azo]-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol maddesi sentezlendi. Verim: %73, E.N: 217-218°C.



Şekil 3.29: 3f bileşiğinin yapı formülü.

**3.2.3.7. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-nitrofenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3g) Bileşığının Sentezi**

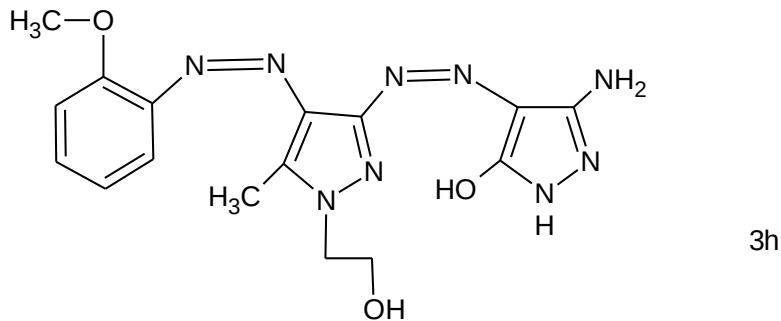
3.2.3. de belirtilen prosedür izlenerek 2 g maddesinden kristallendirme sonucunda elde edilen 3,5 mmol (1g) alınıp 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-nitrofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol maddesi sentezlendi. Verim: %82, E.N:226-227°C.



Şekil 3.30: 3g bileşığının yapı formülü.

**3.2.3.8. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-metoksifenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3h) Bileşığının Sentezi**

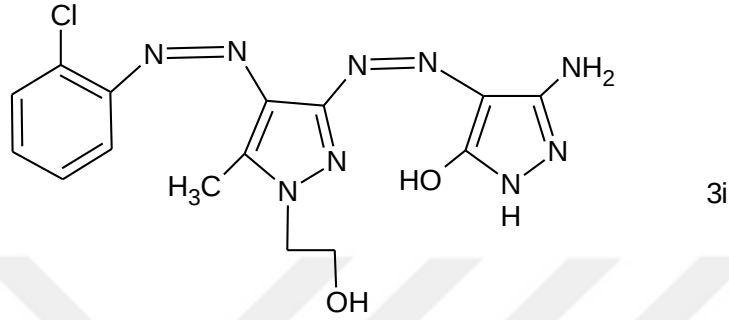
3.2.3. de belirtilen prosedür izlenerek 2h maddesinden kristallendirme sonucunda elde edilen 3,5 mmol (1g) alınıp 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-metoksifenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol maddesi sentezlendi. Verim: %80, E.N: 204-205°C.



Şekil 3.31: 3h bileşığının yapı formülü.

**3.2.3.9. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-klorofenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3i) Bileşiğinin Sentezi**

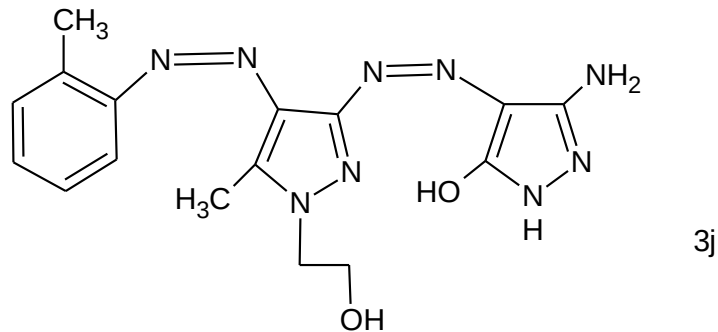
3.2.3. de belirtilen prosedür izlenerek 2i maddesinden kristallendirme sonucunda elde edilen 3,6 mmol (1g) alınıp 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-klorofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol maddesi sentezlendi. Verim: %70, E.N: 220-221°C.



**Şekil 3.32:** 3i bileşiğinin yapı formülü.

**3.2.3.10. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-metilfenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3j) Bileşiğinin Sentezi**

3.2.3.'de belirtilen prosedür izlenerek 2j maddesinden kristallendirme sonucunda elde edilen 3,9 mmol (1g) alınıp 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-metilfenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol maddesi sentezlendi. Verim: %62, E.N: 213-214°C.



**Şekil 3.33:** 3j bileşiğinin yapı formülü.

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

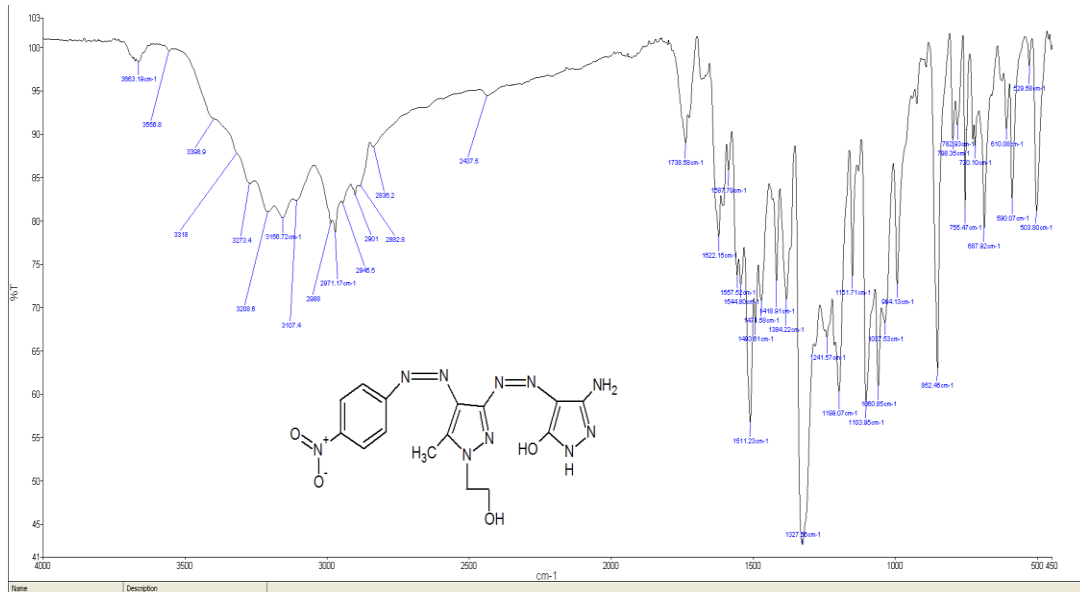
Bu kısımda sentezlenen heterosiklik disazo boyarmaddelerin (3a-3j) yapıları FT-IR (ATR) ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarıyla analiz edilmiştir. Bileşiklerin 6 farklı çözücü içindeki absorban spektrumları incelenmiş sonrasında bu spektrumları asidik ve bazik ortamın nasıl etkilediği gözlemlenmiştir.

### 4.1. Yapı Analizi

3a-3j bileşiklerinin FT-IR (ATR) spektrumları katı halde;  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları DMSO- $d_6$  çözücü ortamında kaydedilmiştir. Sentezlenen 10 bileşiğin analiz sonuçları ayrı ayrı incelenmiştir. Boyarmaddelerin (3a-3j) IR değerleri Tablo 4.1' de ve  $^1\text{H-NMR}$  değerleri Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

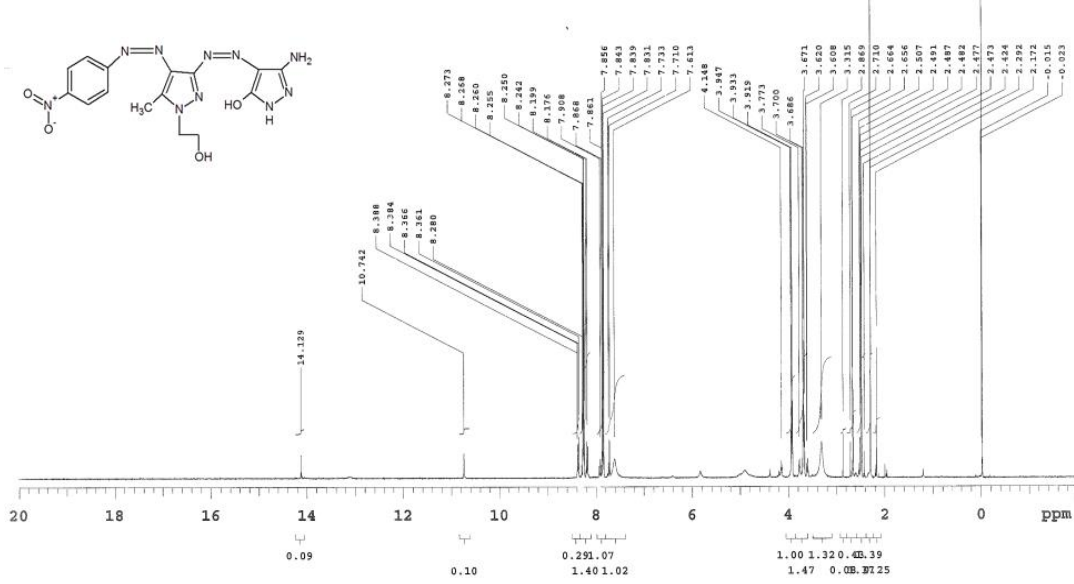
#### 4.1.1. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(4'-nitrofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3a)

3a bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1); 1384 ve 1419  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler N=N gerilme titreşimlerine, 2971  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Ali-H, 3107  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Ar-H gerilme titreşimlerine, 3208  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik NH, 3398  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimine ve son olarak 3556 ve 3663  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler OH gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 4.1: 3a bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3a bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.2); 2,29 ppm'de pirazola bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları, 4,90 ppm'de  $\text{CH}_2$  grubuna bağlı alifatik  $-\text{OH}$  protonu, 10,74 ppm'de pirazol halkasına bağlı aromatik  $-\text{OH}$  protonu, 3,69 ve 3,95 ppm'lerde  $-\text{CH}_2$  protonları, 14,13 ppm'de  $-\text{NH}$  protonu, 7,61 ve 8,27 ppm'lerde aromatik  $-\text{H}$  protonları gözlemlenmiştir.

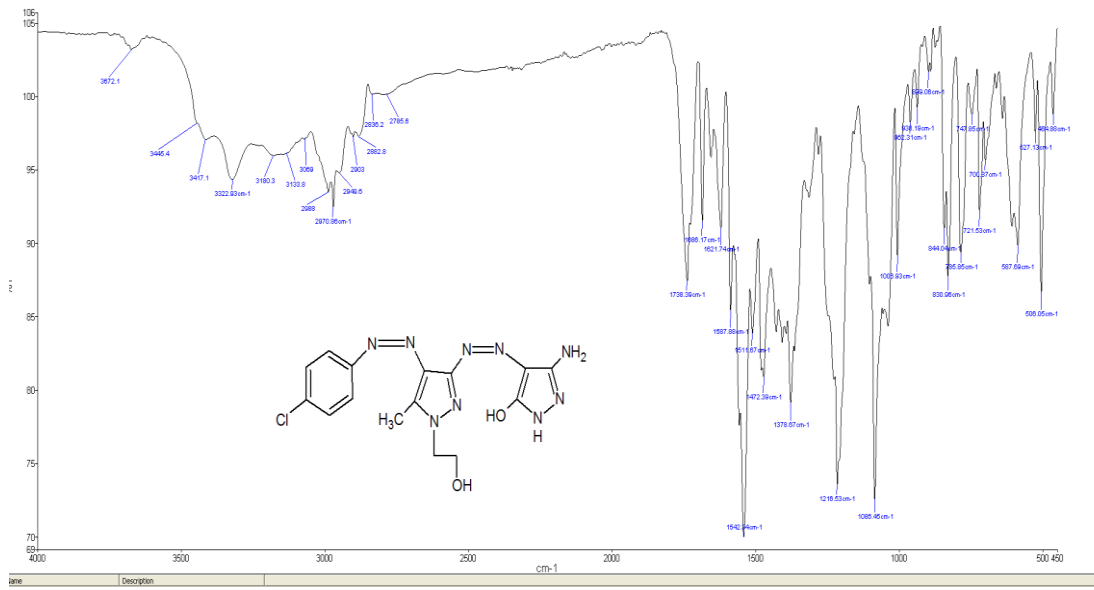


Şekil 4.2: 3a bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

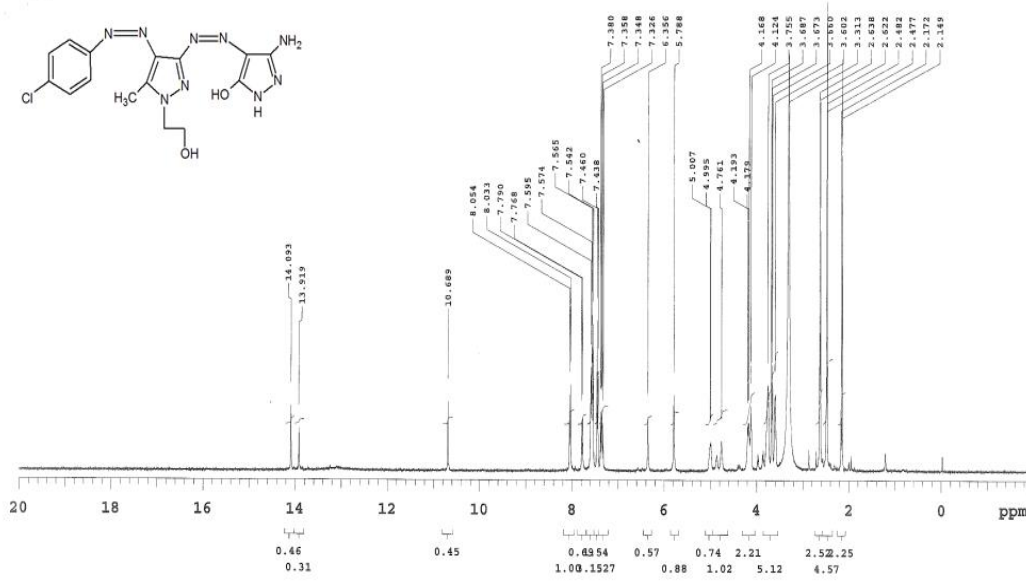
#### 4.1.2. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(4'-klorofenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3b)

3b bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.3); 1378 ve 1472  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler  $\text{N}=\text{N}$  gerilme titreşimlerine, 2970  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{Al-H}$ , 3133  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{Ar-H}$  gerilme titreşimlerine, 3180  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}$ , 3417  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimine ve son olarak 3672 ve 3695  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler  $\text{OH}$  gerilme titreşimlerine aittir.

3b bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.4 ); 2,17 ppm'de pirazola bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları, 5,79 ppm'de C atomuna bağlı alifatik  $-\text{OH}$  protonu, 10,69 ppm'de pirazol halkasına bağlı aromatik  $-\text{OH}$  protonu, 3,69 ve 4,19 ppm'lerde  $-\text{CH}_2$  protonları, 14,09 ppm'de  $-\text{NH}$  protonu, 13,92 ppm'de pirazole bağlı  $-\text{NH}_2$  protonu, 7,33 ve 8,05 ppm'lerde aromatik  $-\text{H}$  protonları gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3: 3b bileşiğinin FT-IR spektrumu.

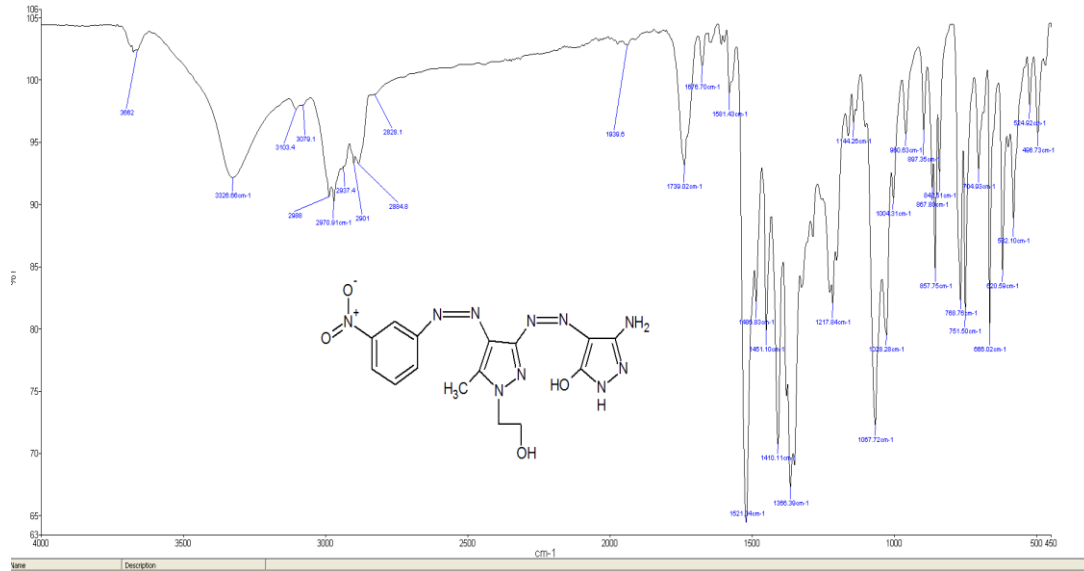


Şekil 4.4: 3b bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

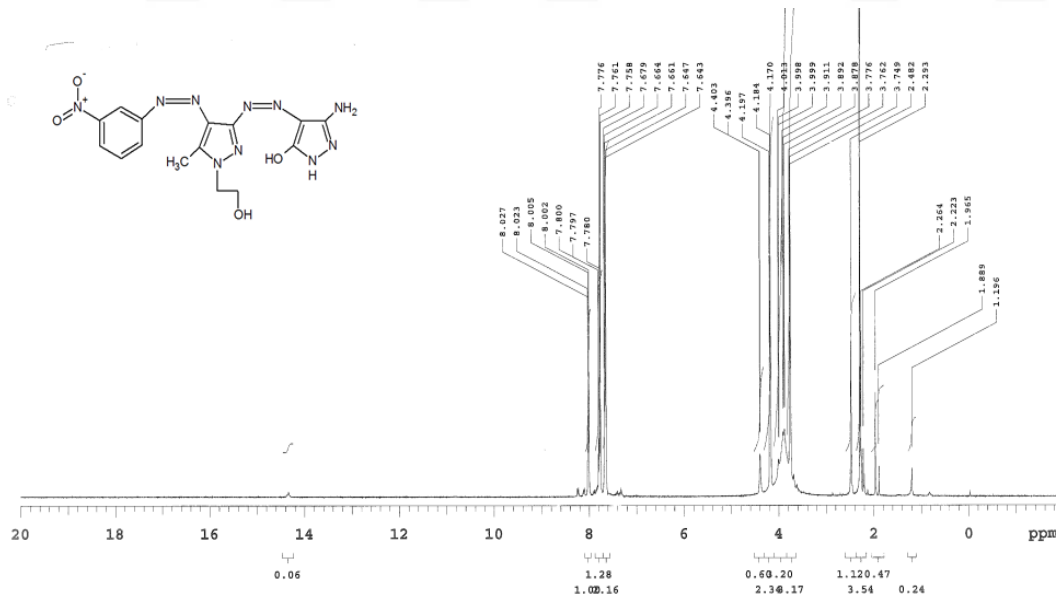
#### 4.1.3. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-nitrofenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3c)

3c bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.5); 1366 ve 1410 cm⁻¹'deki pikler N=N gerilme titreşimlerine, 2970 cm⁻¹'deki pik Ali-H, 3079 cm⁻¹'deki pik Ar-H gerilme

titreşimlerine, 3103  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik NH, 3326  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimine ve 3662 ve 3684  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler OH gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 4.5: 3c bileşiğinin FT-IR spektrumu.

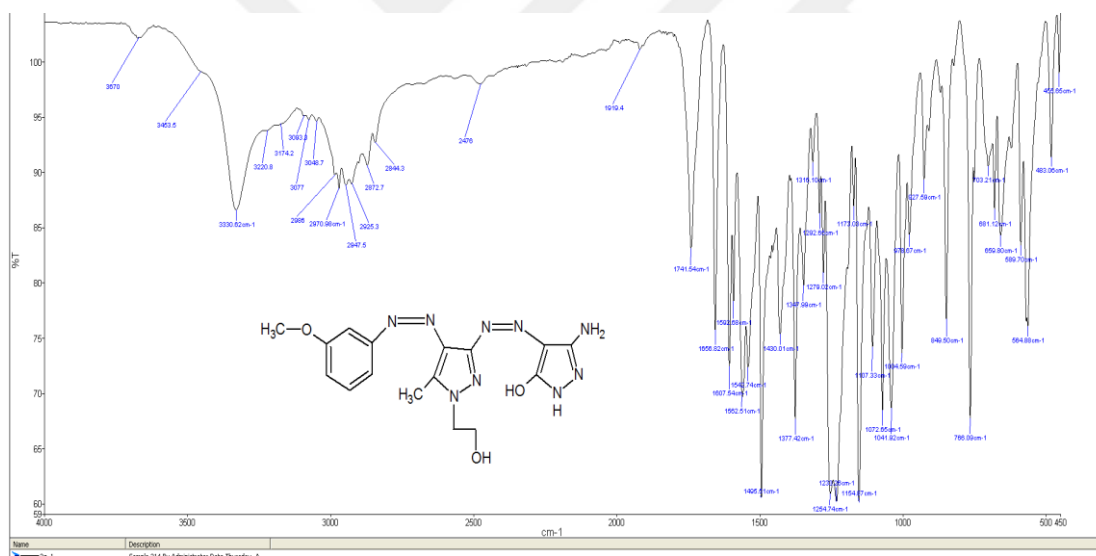


Şekil 4.6: 3c bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

3c bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde ( Şekil 4.6 ); 2,29 ppm'de pirazola bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları, 4,40 ppm'de C atomuna bağlı alifatik  $-\text{OH}$  protonu, 3,75 ve 4,17 ppm'lerde  $-\text{CH}_2$  protonları, 14,25 ppm'de  $-\text{NH}$  protonu, 7,64 ve 8,02 ppm'lerde aromatik-H protonları gözlemlenmiştir.

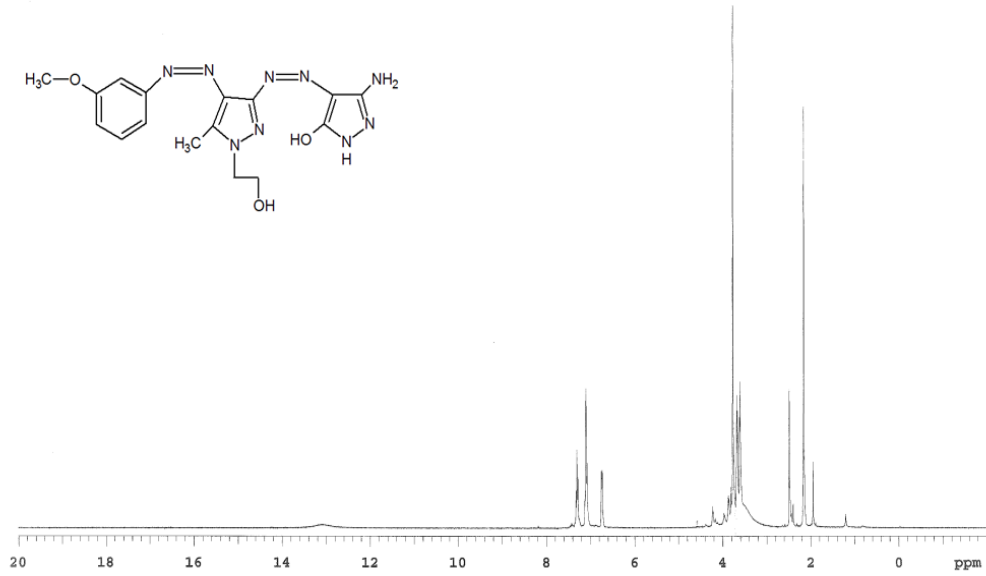
#### 4.1.4. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-metoksifenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3d)

3d bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde ( Şekil 4.7 ); 1377 ve 1430  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler  $\text{N}=\text{N}$  gerilme titreşimlerine, 2970  $\text{cm}^{-1}$  deki pik Ali-H, 3077  $\text{cm}^{-1}$  deki pik Ar-H gerilme titreşimlerine, 3174  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik NH, 3330  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimine ve son olarak 3645 ve 3670  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler OH gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 4.7: 3d bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3d bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde ( Şekil 4.8 ); 2,19 ppm'de pirazola bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları, 4,40 ppm'de C atomuna bağlı alifatik  $-\text{OH}$  protonu, 3,65 ve 3,80 ppm'lerde  $-\text{CH}_2$  protonları, 13,10 ppm'de pirazole bağlı  $-\text{NH}_2$  protonu, 6,75 ve 7,40 ppm'lerde aromatik-H protonları gözlemlenmiştir.

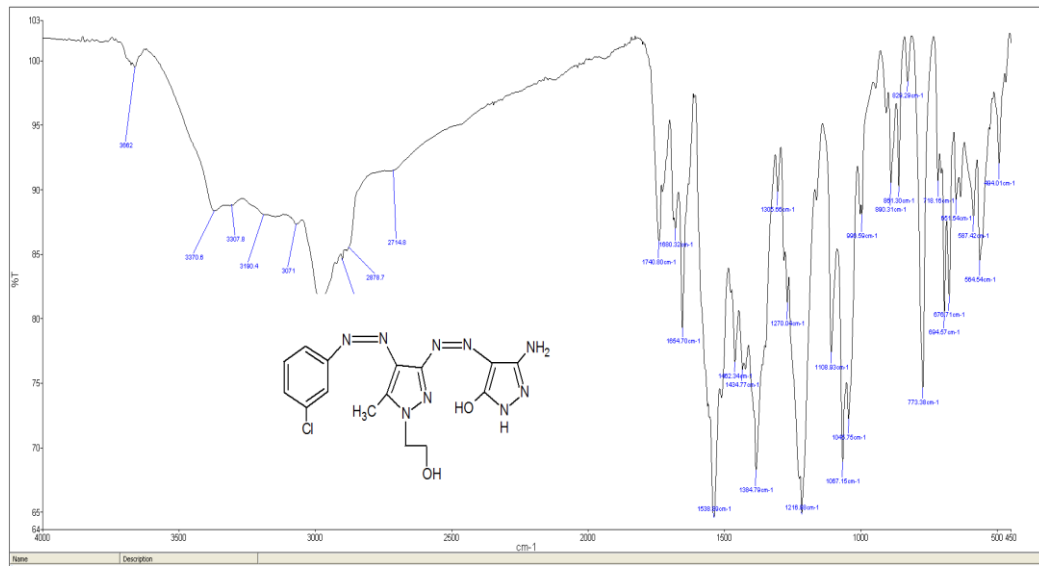


Şekil 4.8: 3d bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

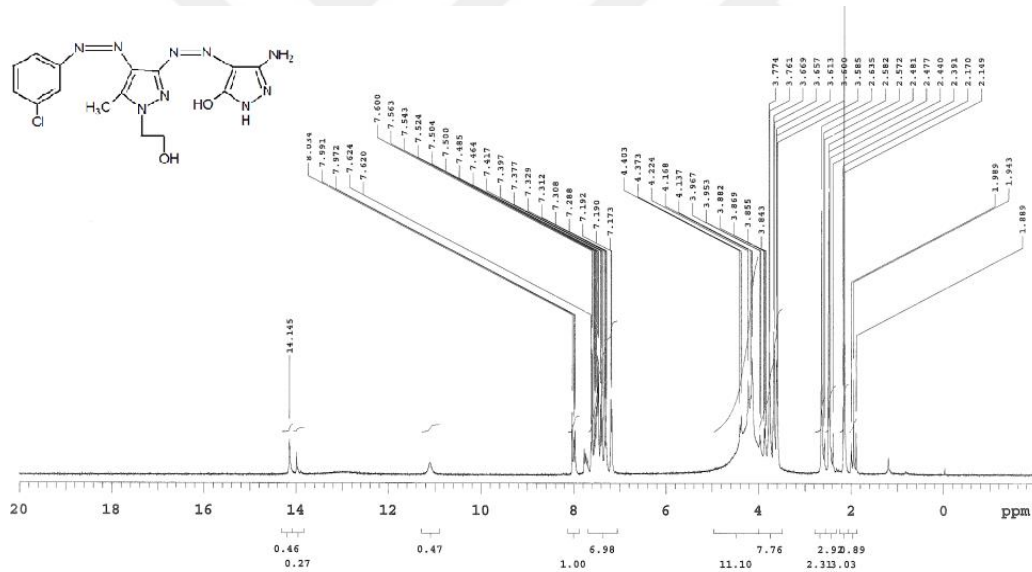
#### 4.1.5. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-klorofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3e)

3e bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.9 ); 1394 ve 1432 cm<sup>-1</sup>'deki pikler N=N gerilme titreşimlerine, 2970 cm<sup>-1</sup>'deki pik Ali-H, 3071 cm<sup>-1</sup>'deki pik Ar-H gerilme titreşimlerine, 3190 cm<sup>-1</sup>'deki pik NH, 3370 cm<sup>-1</sup>'deki pik NH<sub>2</sub> gerilme titreşimine ve son olarak 3662 ve 3676 cm<sup>-1</sup>'deki pikler OH gerilme titreşimlerine aittir.

3e bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde ( Şekil 4.10 ); 2,17 ppm'de pirazola bağlı -CH<sub>3</sub> protonları, 4,40 ppm'de C atomuna bağlı alifatik -OH protonu, 10,15 ppm'de pirazol halkasına bağlı aromatik -OH protonu, 3,61 ve 4,16 ppm'lerde -CH<sub>2</sub> protonları, 14,14 ppm'de -NH protonu, 14,00 ppm'de pirazole bağlı -NH<sub>2</sub> protonu, 7,17 ve 8,03 ppm'lerde aromatik -H protonları gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9: 3e bileşiğinin FT-IR spektrumu.



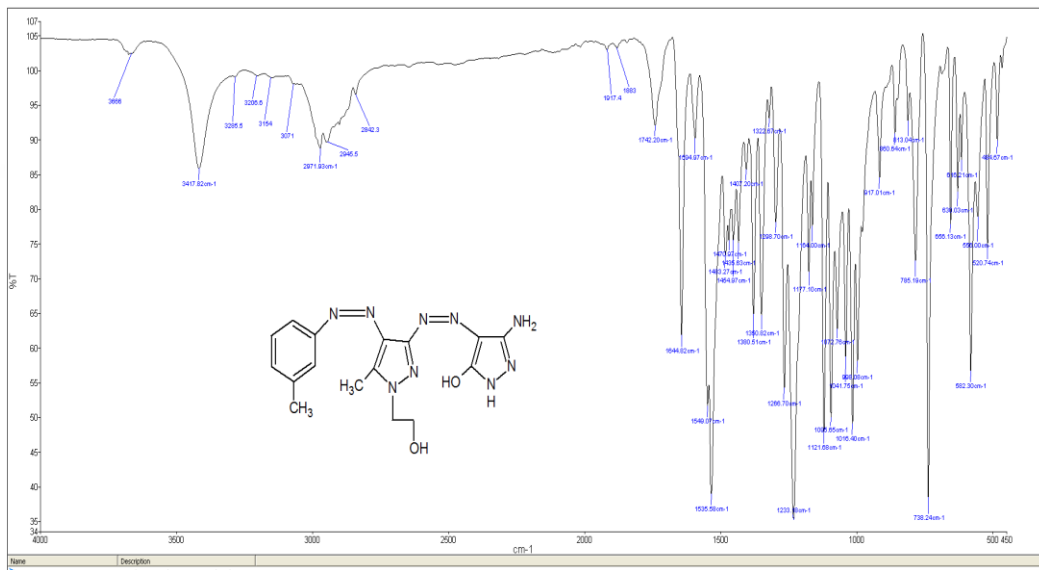
Şekil 4.10: 3e bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.1.6. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(3'-metilfenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3f)

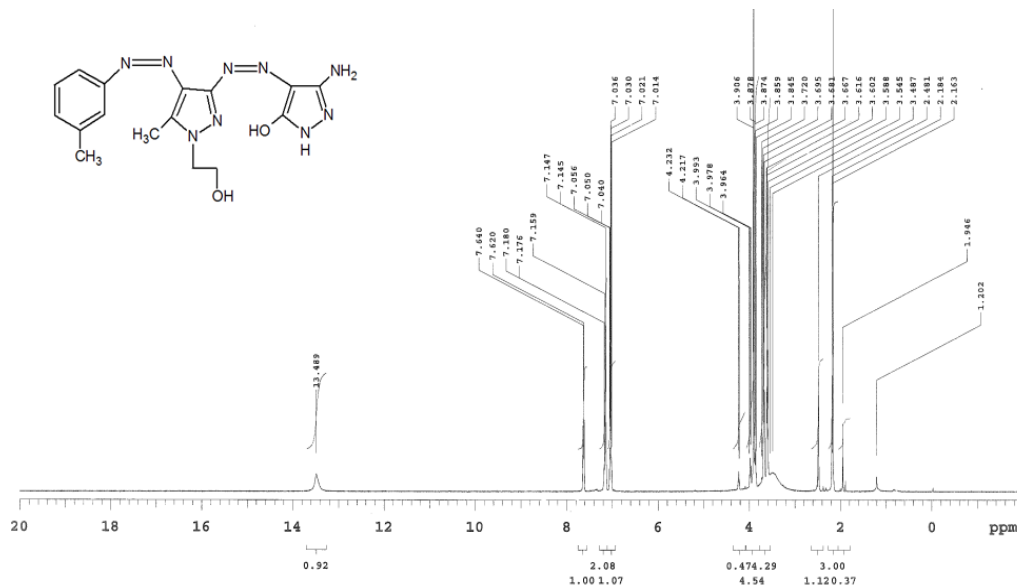
3f bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde ( Şekil 4.11 ); 1350 ve 1380 cm<sup>-1</sup>'deki pikler N=N gerilme titreşimlerine, 2971 cm<sup>-1</sup>'deki pik Ali-H, 3071 cm<sup>-1</sup>'deki pik Ar-H gerilme

titreşimlerine, 3154  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik NH, 3417  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimine ve son olarak 3666 ve 3668  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler OH gerilme titreşimlerine aittir.

3f bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde ( Şekil 4.12 ); 2,18 ppm'de pirazola bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları, 4,23 ppm'de C atomuna bağlı alifatik  $-\text{OH}$  protonu, 3,61 ve 3,91 ppm'lerde  $-\text{CH}_2$  protonları, 13,49 ppm'de pirazole bağlı  $-\text{NH}_2$  protonu, 7,01 ve 7,64 ppm'lerde aromatik  $-\text{H}$  protonları gözlemlenmiştir.



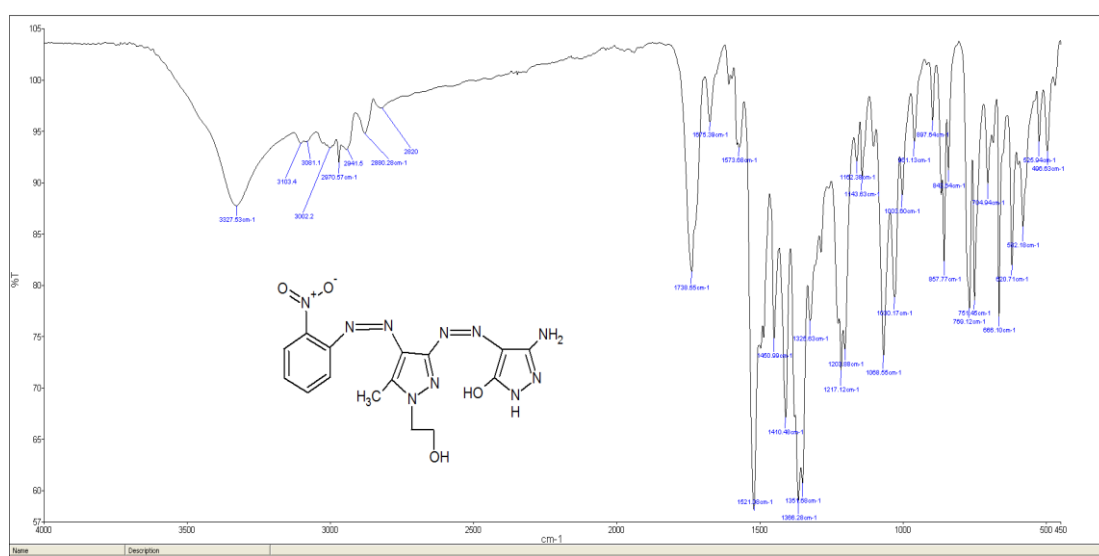
Şekil 4.11: 3f bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.12: 3f bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

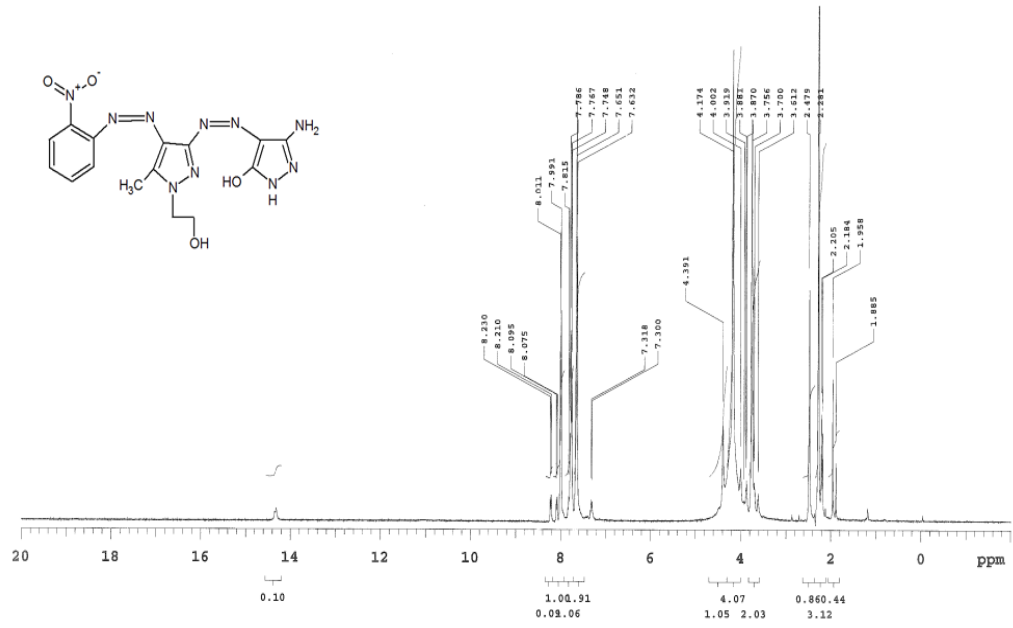
#### 4.1.7. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-nitrofenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3g)

3g bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.13); 1366 ve 1450  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler N=N gerilme titreşimlerine, 2970  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Ali-H, 3081  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Ar-H gerilme titreşimlerine, 3103  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik NH, 3327  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimine ve son olarak 3666 ve 3670  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler OH gerilme titreşimlerine aittir.



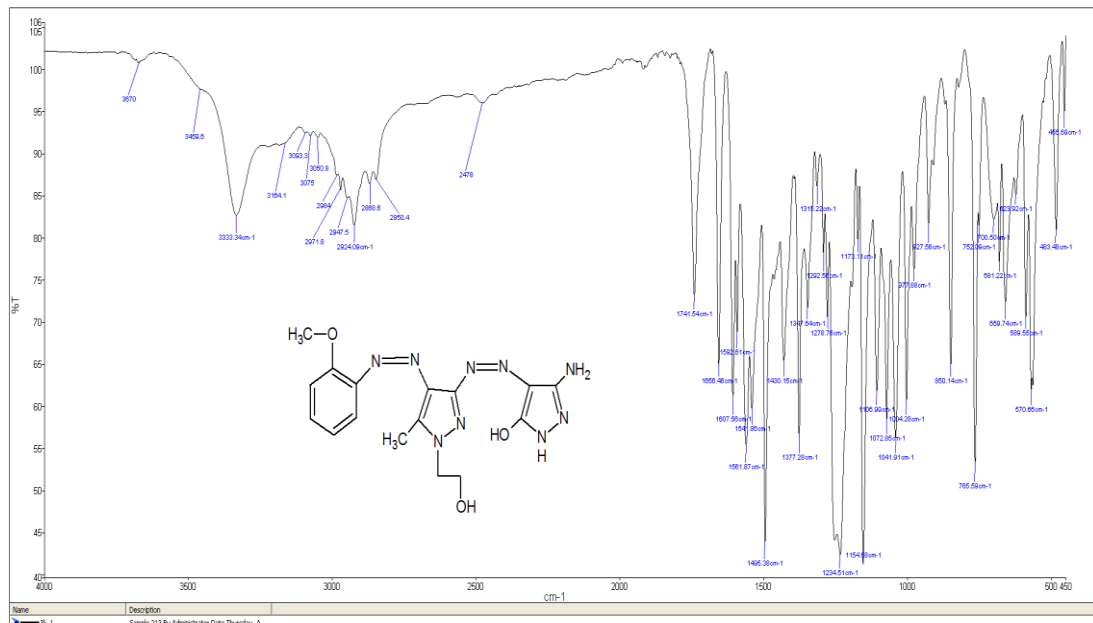
Şekil 4.13: 3g bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3g bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.14); 2,28 ppm'de pirazola bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları, 4,40 ppm'de C atomuna bağlı alifatik  $-\text{OH}$  protonu, 11,10 ppm'de pirazol halkasına bağlı aromatik  $-\text{OH}$  protonu, 3,75 ve 4,17 ppm'lerde  $-\text{CH}_2$  protonları, 14,15 ppm'de  $-\text{NH}$  protonu, 7,30 ve 8,23 ppm'lerde aromatik  $-\text{H}$  protonları gözlemlenmiştir.



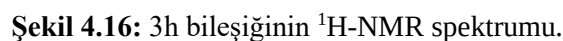
Şekil 4.14: 3g bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

#### 4.1.8. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-metoksifenil)azo-1H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3h)



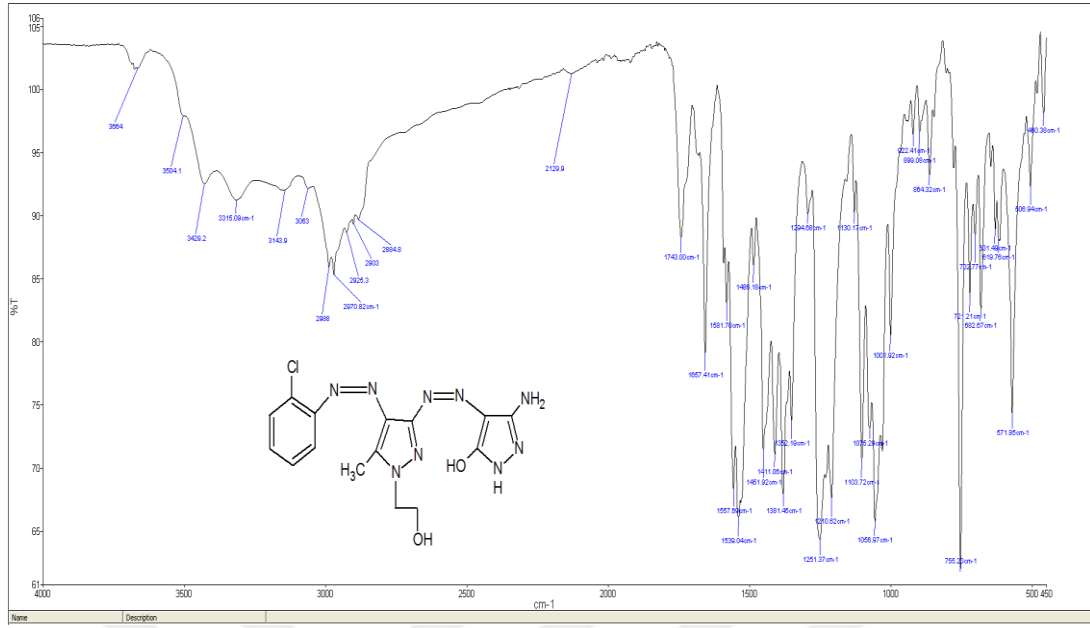
Şekil 4.15: 3h bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3h bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde ( Şekil 4.16 ); 2,18 ppm’de pirazola bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları, 4,65 ppm’de C atomuna bağlı alifatik  $-\text{OH}$  protonu, 3,61 ve 3,76 ppm’lerde  $-\text{CH}_2$  protonları, 13,05 ppm’de pirazole bağlı  $-\text{NH}_2$  protonu, 6,73 ve 7,33 ppm’lerde aromatik  $-\text{H}$  protonları gözlemlenmiştir.

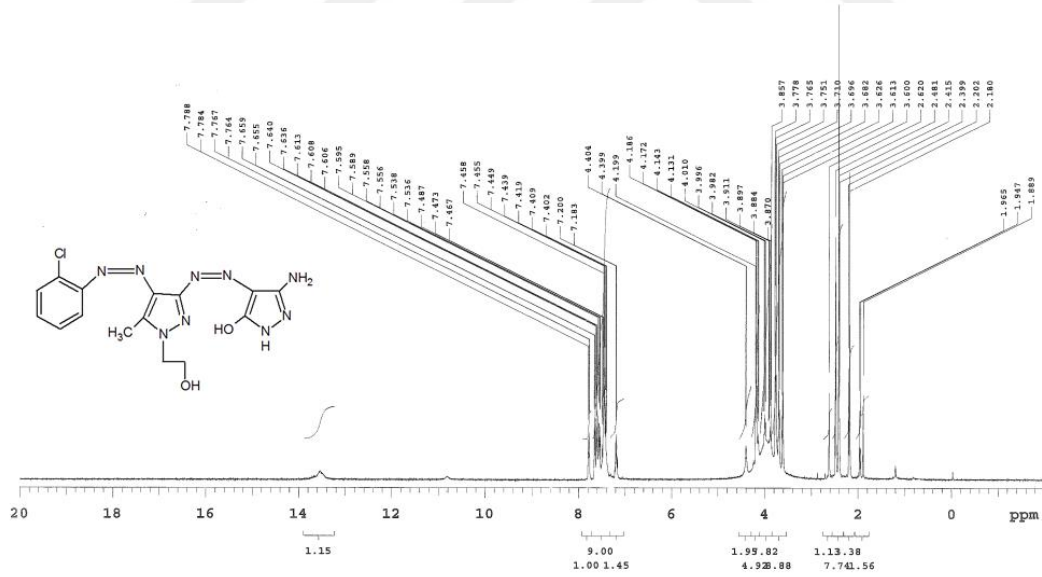


3i bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde ( Şekil 4.17 ); 1381 ve 1451  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler N=N gerilme titreşimlerine, 2970  $\text{cm}^{-1}$  'deki pik Ali-H, 3063  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik Ar-H gerilme titreşimlerine, 3143  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik NH, 3429  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimine ve son olarak 3504 ve 3664  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler OH gerilme titreşimlerine aittir.

42



Şekil 4.17: 3i bileşiğinin FT-IR spektrumu.



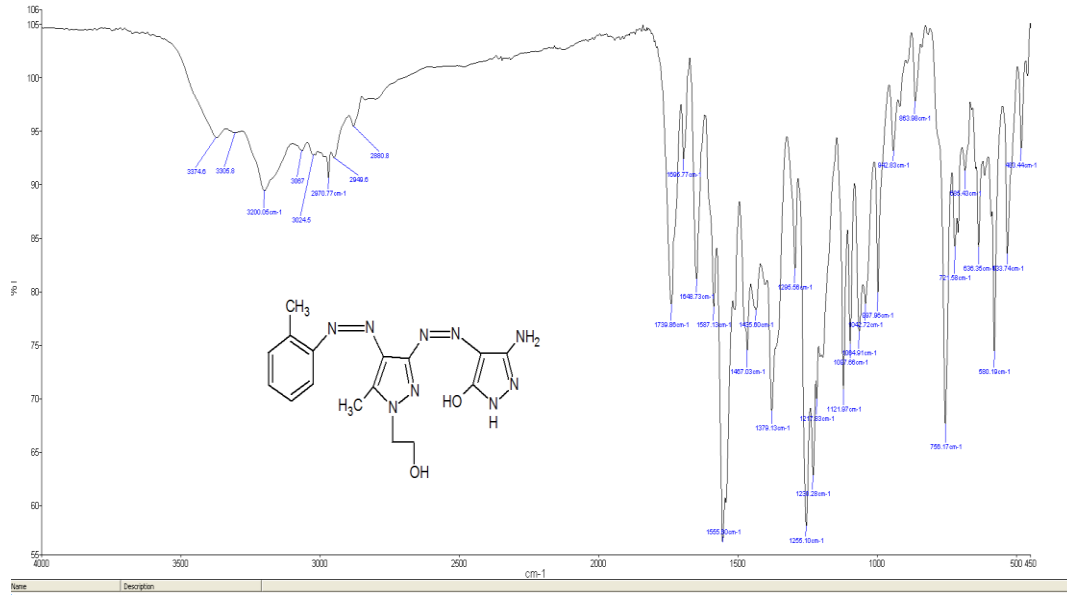
Şekil 4.18: 3i bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.1.10. 3-amino-5-hidroksi-4-[1-(2-hidroksietil)-5-metil-4-(2'-metilfenil)azo-1-H-pirazol-3-il-azo]-1H-pirazol (3j)

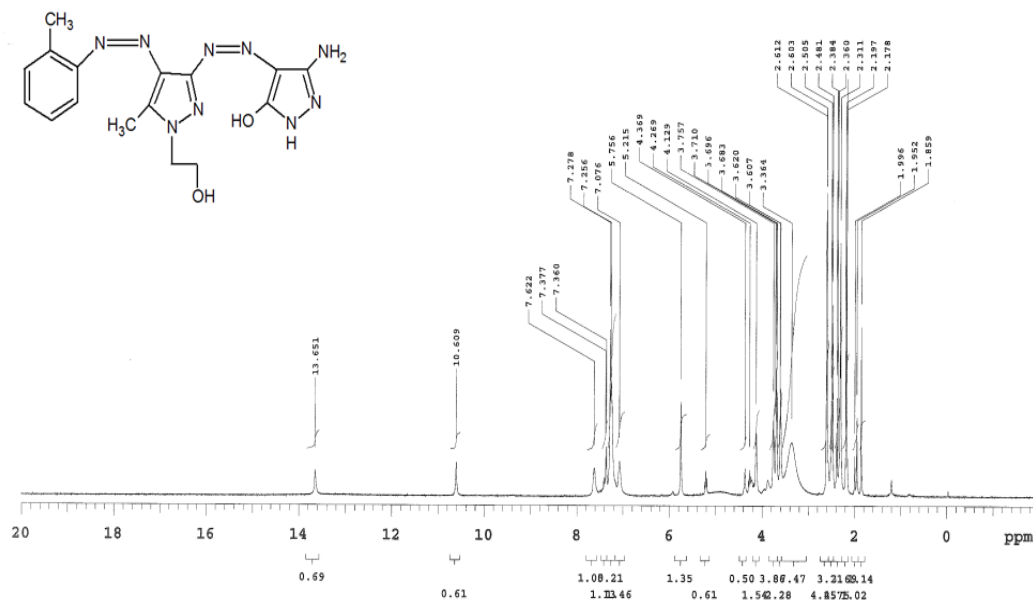
3j bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.19); 1379 ve 1467 cm<sup>-1</sup>'deki pikler N=N gerilme titreşimlerine, 2970 cm<sup>-1</sup>'deki pik Ali-H, 3067 cm<sup>-1</sup>'deki pik Ar-H gerilme

titreşimlerine, 3200  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}$ , 3374  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik  $\text{NH}_2$  gerilme titreşimine ve son olarak 3667 ve 3669  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler  $\text{OH}$  gerilme titreşimlerine aittir.

3j bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde ( Şekil 4.20 ); 2,19 ppm'de pirazola bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları, 5,75 ppm'de C atomuna bağlı alifatik  $-\text{OH}$  protonu, 10,61 ppm'de pirazol halkasına bağlı aromatik  $-\text{OH}$  protonu, 3,69 ve 4,13 ppm'lerde  $-\text{CH}_2$  protonları, 13,65 ppm'de pirazole bağlı  $-\text{NH}_2$  protonu, 7,07 ve 7,62 ppm'lerde aromatik  $-\text{H}$  protonları gözlemlenmiştir.



Şekil 4.19: 3j bileşiğinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.20: 3j bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

**Tablo 4.1:** 3a-3j bileşiklerinin FT-IR değerleri.

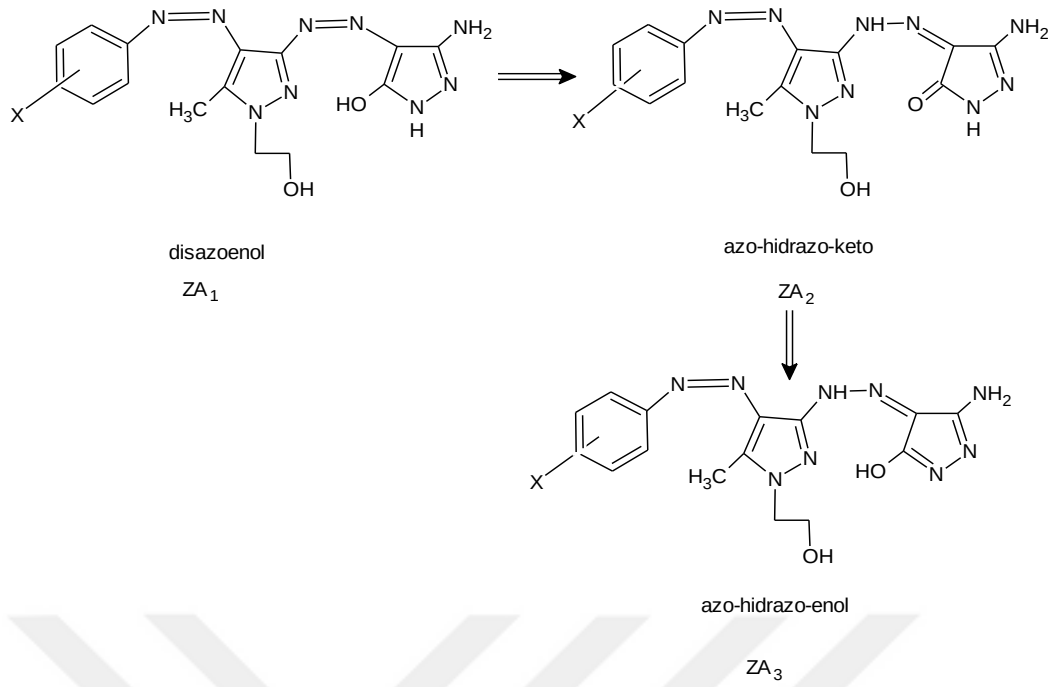
| Madde No | $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) |              |                    |             |              |             |
|----------|---------------------------|--------------|--------------------|-------------|--------------|-------------|
|          | $\nu_{N=N}$               | $\nu_{Ar-H}$ | $\nu_{Alifatik-H}$ | $\nu_{O-H}$ | $\nu_{NH_2}$ | $\nu_{N-H}$ |
| 3a       | 1384, 1419                | 3107         | 2971               | 3556, 3663  | 3398         | 3208        |
| 3b       | 1378, 1472                | 3133         | 2970               | 3672, 3695  | 3417         | 3180        |
| 3c       | 1366, 1410                | 3079         | 2970               | 3662, 3684  | 3326         | 3103        |
| 3d       | 1377, 1430                | 3077         | 2970               | 3645, 3670  | 3330         | 3174        |
| 3e       | 1394, 1432                | 3071         | 2970               | 3662, 3676  | 3370         | 3190        |
| 3f       | 1350, 1380                | 3071         | 2971               | 3666, 3668  | 3417         | 3154        |
| 3g       | 1366, 1450                | 3081         | 2970               | 3666, 3670  | 3327         | 3103        |
| 3h       | 1377, 1430                | 3075         | 2971               | 3670, 3672  | 3333         | 3164        |
| 3i       | 1381, 1451                | 3063         | 2970               | 3504, 3664  | 3429         | 3143        |
| 3j       | 1379, 1467                | 3067         | 2970               | 3667, 3669  | 3374         | 3200        |

**Tablo 4.2:** 3a-3j bileşiklerinin <sup>1</sup>H-NMR verileri.

| Madde No | <sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ , ppm, DMSO-d <sub>6</sub> ) |         |         |                  |       |                  |           |
|----------|------------------------------------------------------------|---------|---------|------------------|-------|------------------|-----------|
|          | -CH <sub>3</sub>                                           | Ali -OH | Ar - OH | -CH <sub>2</sub> | -NH   | -NH <sub>2</sub> | Ar-H      |
| 3a       | 2.29                                                       | 4.90    | 10.74   | 3.69-3.95        | 14.13 | .....            | 7.61-8.27 |
| 3b       | 2.17                                                       | 5.79    | 10.69   | 3.96-4.19        | 14.09 | 13.92            | 7.33-8.05 |
| 3c       | 2.29                                                       | 4.40    | .....   | 3.75-4.17        | 14.25 | .....            | 7.64-8.02 |
| 3d       | 2.19                                                       | 4.40    | .....   | 3.65-3.80        | ..... | 13.10            | 6.75-7.40 |
| 3e       | 2.17                                                       | 4.40    | 10.15   | 3.61-4.16        | 14.14 | 14.00            | 7.17-8.03 |
| 3f       | 2.18                                                       | 4.23    | .....   | 3.61-3.91        | ..... | 13.49            | 7.01-7.64 |
| 3g       | 2.28                                                       | 4.40    | 11.10   | 3.75-4.17        | 14.15 | .....            | 7.30-8.23 |
| 3h       | 2.18                                                       | 4.65    | .....   | 3.61-3.76        | ..... | 13.05            | 6.73-7.33 |
| 3i       | 2.20                                                       | 4.40    | 10.80   | 3.75-4.18        | ..... | 13.55            | 7.18-7.79 |
| 3j       | 2.19                                                       | 5.75    | 10.61   | 3.69-4.13        | ..... | 13.65            | 7.07-7.62 |

#### 4.1.11. Bileşiklerin Taotomerik Özellikleri

Sentezlenen bileşikler 3 farklı taotomerik yapıda bulunabilirler. Bunlar Şekil 4.21’de gösterilen disazoenol (ZA<sub>1</sub>), azo-hidrazo-keto (ZA<sub>2</sub>) ve azo-hidrazo-enol (ZA<sub>3</sub>) yapılarıdır. Bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde ve Tablo 4.1’e bakıldığında iki tane –N=N- pikinin görülmesi, aynı zamanda pirazol halkasına bağlı –OH pikinin görülmesi sentezlenen nihai bileşiklerin katı halde disazoenol (ZA<sub>1</sub>) yapısında olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.21:** Sentezlenen disazo boyarmaddelerin olası tautomerik formları.

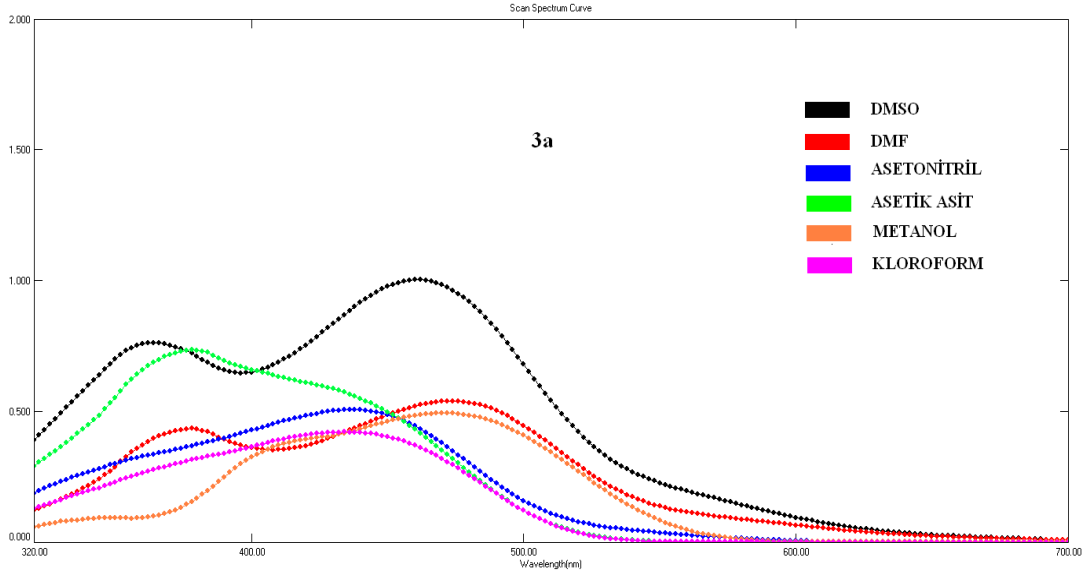
## 4.2. Bileşikler Üzerine Absorbsiyon Etkisi

### 4.2.1. UV Spektrumlarında Çözücü Etkisi

Sentezlenen 10 farklı (3a-3j) heterosiklik disazo boyarmaddelerin DMSO, DMF, asetonitril, asetik asit, metanol ve kloroform çözücülerinde UV-Vis. Spektrumları incelenmiştir. Kaydedilen sonuçlar Tablo 4,3’de listelenmiştir.

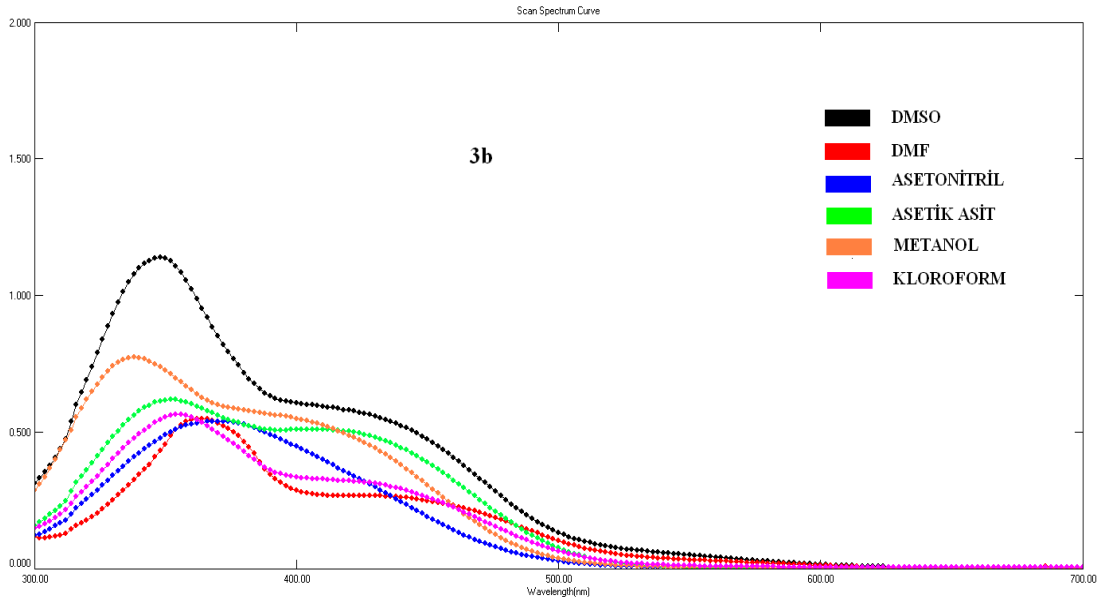
3a bileşiğinin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde DMSO ve DMF çözücülerinde 2 tane  $\lambda_{\max}$  değeri gözlenirken, metanolde 3, diğer çözücülerde ise tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. DMSO’da 364 ve 462, DMF’de 378-474 nm çıkan pikler 3a bileşiğinin bu çözücüler içerisinde 2 taotomerik formun dengesi halinde bulunduğunu göstermektedir. Aynı şekilde metanol içerisinde 472, 408 ve 350 nm’de gözlenmiş olan değerler bileşiğin bu çözelti içinde 3 farklı taotomerik formun karışımı halinde bulunabildiğini ispatlamaktadır. Asetik asit, asetonitril ve kloroformda ise 3a bileşiği tek bir formda bulunmaktadır.

Spektrum incelendiğinde (Şekil 4.22); kloroforma göre DMSO, DMF ve metanolde batakmik kayma gözlemlenirken, asetik asitte hipsokromik kayma gözlemlenmektedir. Asetonitrilde ise net bir değişim olmamıştır.



Şekil 4.22: 3a bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

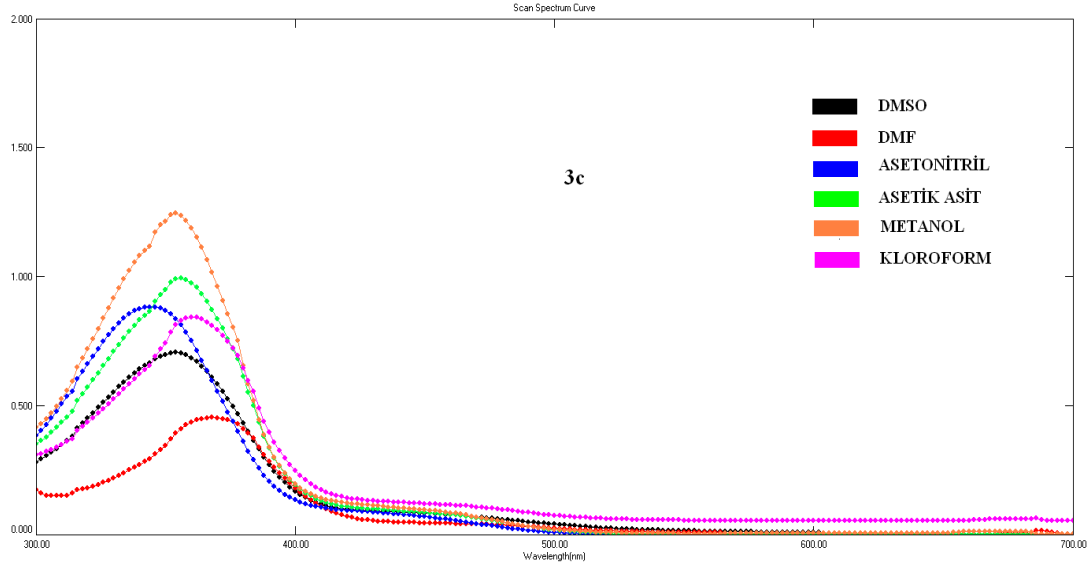
3b bileşiğinin spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.23); tüm çözücülerde tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Bu durum bileşiğin bu altı farklı çözücüde tek bir tautomerik formda bulunduğunu göstermektedir. Spektrum incelendiğinde kloroforma göre DMF ve asetonitrilde batakromik, DMSO ve methanolde hipsokromik kayma gözlemlenirken, asetik asit içinde net bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.23: 3b bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

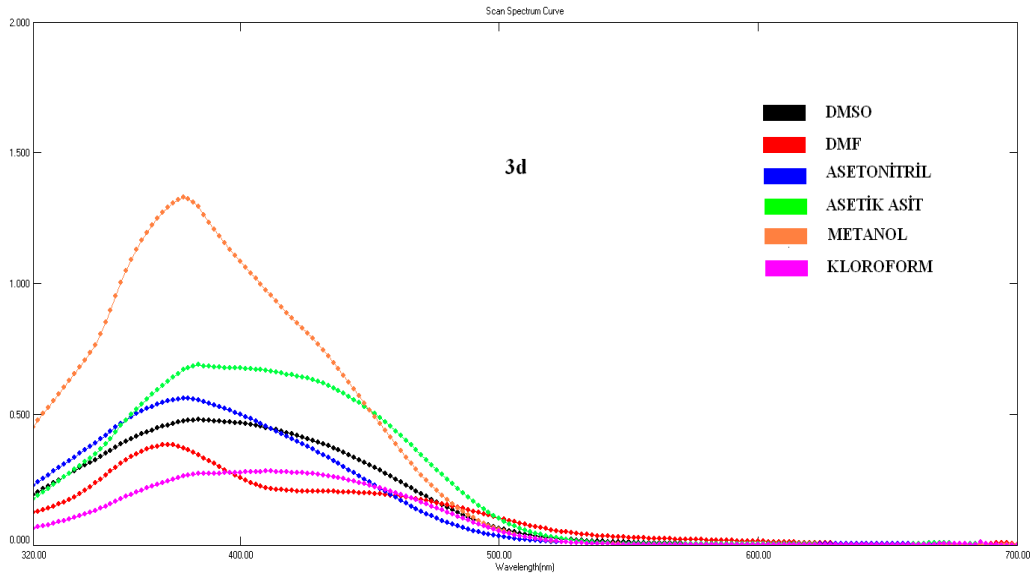
3c bileşiğinin spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.24); tüm çözücülerde tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Bu durum bileşiğin bu altı farklı çözücüde tek bir formda bulunduğunu

göstermektedir. Spektrum incelendiğinde kloroforma göre DMF’de batakromik kayma gözlemlenirken, asetik asit, asetonitril, DMSO ve methanolde hipsokromik kayma gözlemlenmiştir.



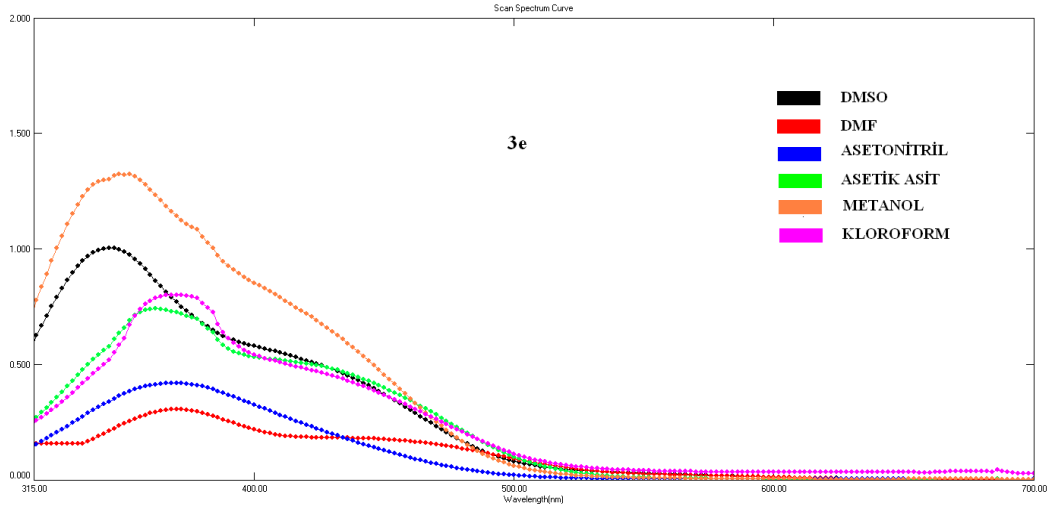
Şekil 4.24: 3c bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

3d bileşiğinin spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.25); tüm çözücülerde tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Bu durum 3d bileşiğinin bu altı farklı çözücüde tek bir taotomerik formda bulunduğunu ispatlamaktadır. Spektrum incelendiğinde kloroforma göre tüm çözücülerde hipsokromik kayma gözlemlenmektedir.



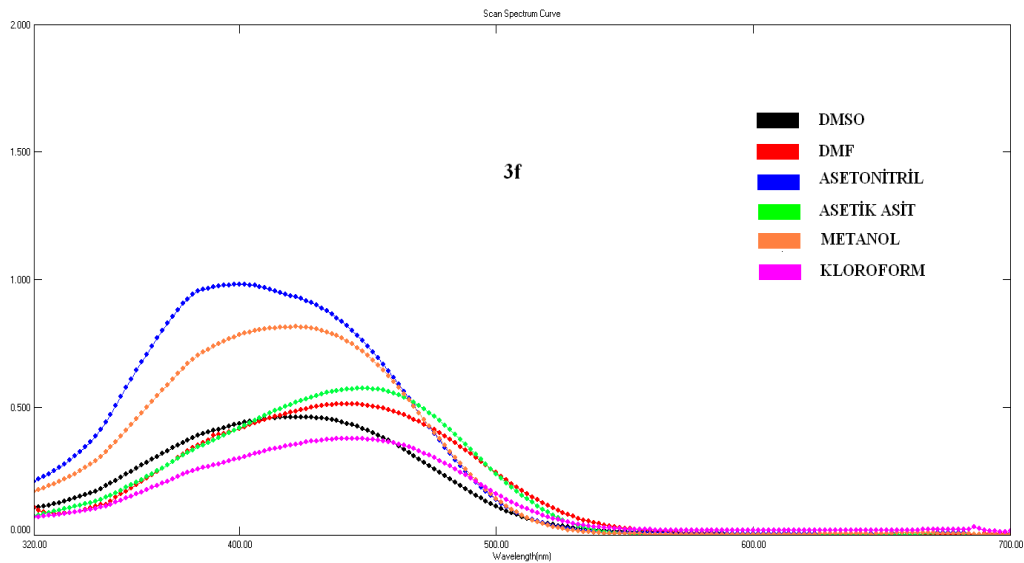
Şekil 4.25: 3d bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

3e bileşiğinin spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.26); tüm çözücülerde tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Bu durum bileşiğin bu altı farklı çözücünde tek bir formda bulunduğunu göstermektedir. Spektrum incelendiğinde kloroforma göre DMSO, DMF ve asetik asit ve metanol’de hipsokromik kayma gözlemlenirken, asetonitrilde net bir değişim gözlenmemiştir.



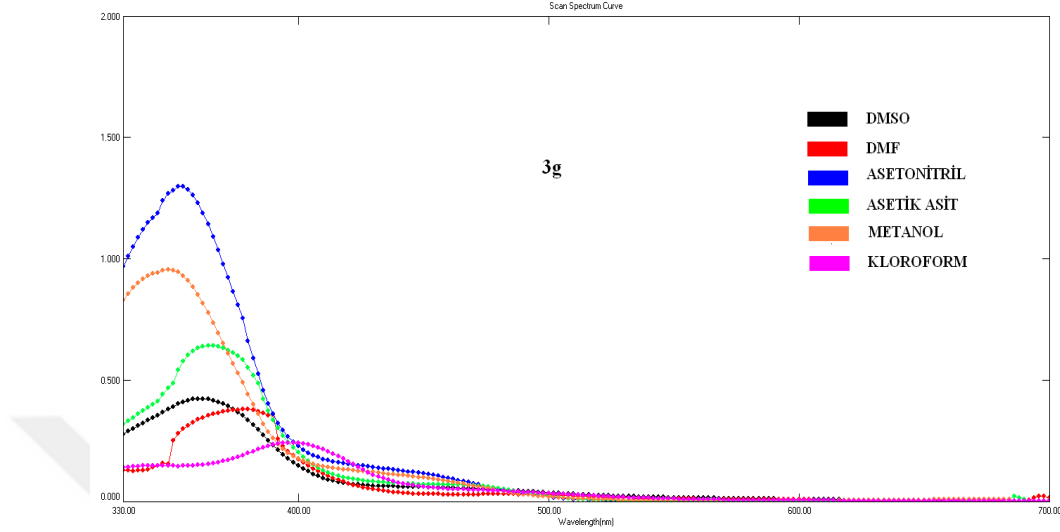
Şekil 4.26: 3e bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

3f bileşiğinin spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.27); tüm çözücülerde tek  $\lambda_{\max}$  değeri vardır. Spektrum incelendiğinde kloroforma göre asetik asitte batokromik kayma gözlemlenirken, DMSO, asetonitril ve metanolde hipsokromik kayma gözlemlenmektedir. DMF çözücüsü içinde ise net bir değişim olmamıştır.



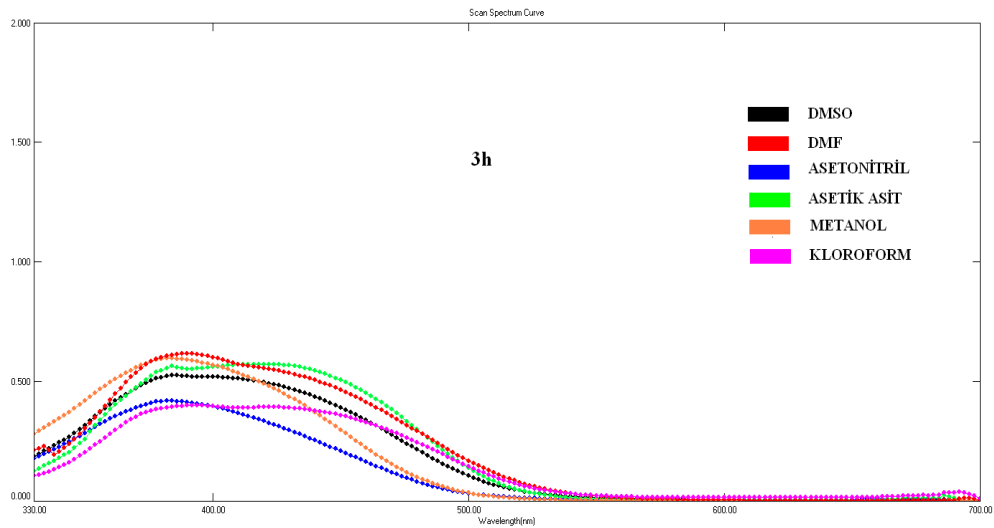
Şekil 4.27: 3f bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

3g bileşiğinin spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.28); tüm çözücülerde tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Spektrum incelendiğinde kloroforma göre tüm çözücülerde hipsokromik kayma gözlemlenmektedir.



Şekil 4.28: 3g bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

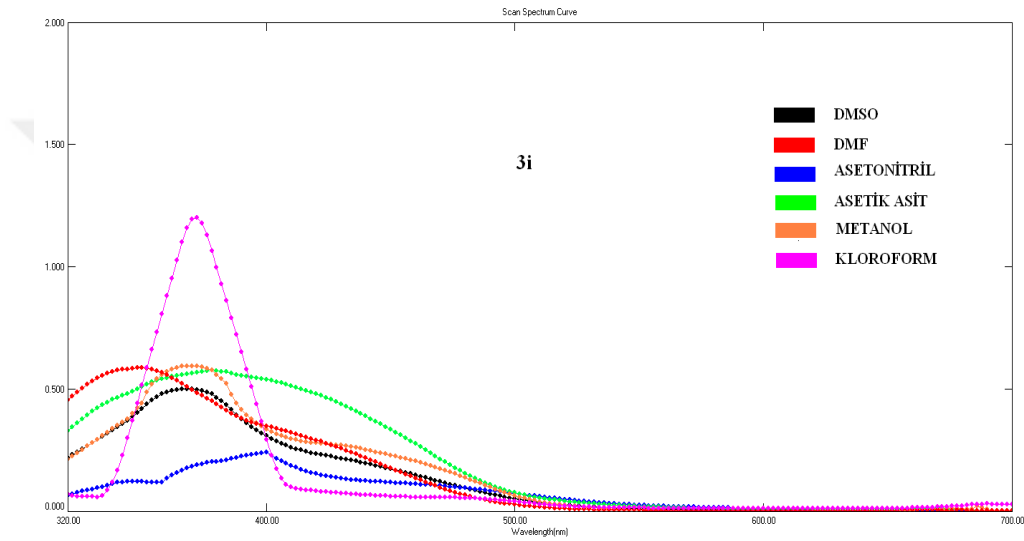
3h bileşiğinin spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.29); kloroform çözücüsü içinde 2 tane  $\lambda_{\max}$  değeri gözlenirken, diğer çözücülerde tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Kloroform da 384 ve 426 nm çıkan pikler 3h bileşiğinin bu çözücü içerisinde 2 taotomerik formun dengesi halinde bulunduğunu göstermektedir. DMSO, DMF, asetonitril, methanol ve asetik asitte ise 3h bileşiği tek bir taotomerik formda bulunmaktadır. Spektrum incelendiğinde kloroforma göre tüm çözücülerde hipsokromik kayma gözlemlenmektedir.



Şekil 4.29: 3h bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

3i bileşiğinin spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.30); DMF çözücüsü içinde 2 tane  $\lambda_{\max}$  değeri gözlenirken, diğer çözücülerde tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. DMF’de 346 ve 400 nm çıkan pikler 3i bileşiğinin bu çözücü içerisinde 2 taotomerik formun dengesi halinde bulunduğunu göstermektedir. DMSO, asetik asit, asetonitril, methanol ve kloroformda ise 3i bileşiği tek bir taotomerik formda bulunmaktadır.

Spektrum incelendiğinde kloroforma göre DMF’de batakmik kayma gözlemlenirken, diğer çözücülerde hipsokromik kayma gözlemlenmektedir.



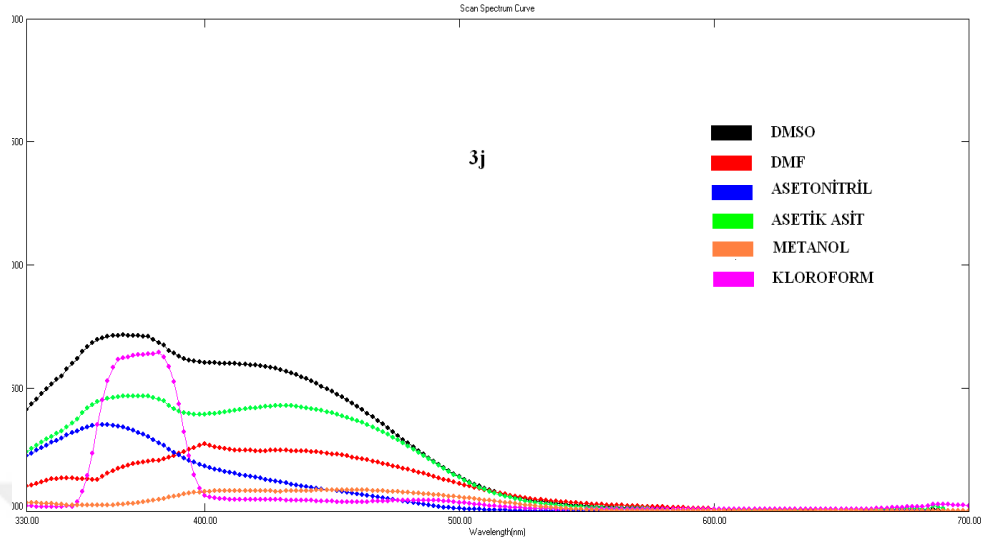
**Şekil 4.30:** 3i bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

3j bileşiğinin spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.31); asetik asit çözücüsü içinde 2 tane  $\lambda_{\max}$  değeri gözlenirken, DMF ve metanolde 3, diğer çözücülerde ise tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Asetik asitte 378 ve 430 nm çıkan pikler 3j bileşiğinin bu çözücü içerisinde 2 taotomerik formun dengesi halinde bulunduğunu göstermektedir. Aynı şekilde DMF’de 346, 400, 430 nm ve metanol içerisinde 340, 402 ve 506 nm’de gözlenmiş olan değerler bileşiğin bu çözelti içinde 3 farklı taotomerik formun karışımı halinde bulunabildiğini ispatlamaktadır. DMSO, asetonitril ve kloroformda ise 3j bileşiği tek bir taotomerik formda bulunmaktadır.

Spektrum incelendiğinde kloroforma göre DMSO, DMF, asetik asit ve methanolde batakmik kayma gözlemlenirken, asetonitrilde hipsokromik kayma gözlemlenmektedir.

Tablo 2.3’de 6 farklı çözücü içindeki tüm dalga boylarının nm cinsinden değişimi verilmiştir. Tablodaki değerler bazı çözücülerin bileşiklerimizin absorpsiyon değerlerini

etkilemediğini ifade ederken, bazı çözücüler de bataktromik ve hipsokromik kaymalar olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.31: 3j bileşiğinin farklı çözücülerdeki absorpsiyon spektrumu.

Tablo 4.3: Bileşiklerin (3a-3j) farklı çözücülerdeki maksimum absorpsiyon dalga boyları (nm)

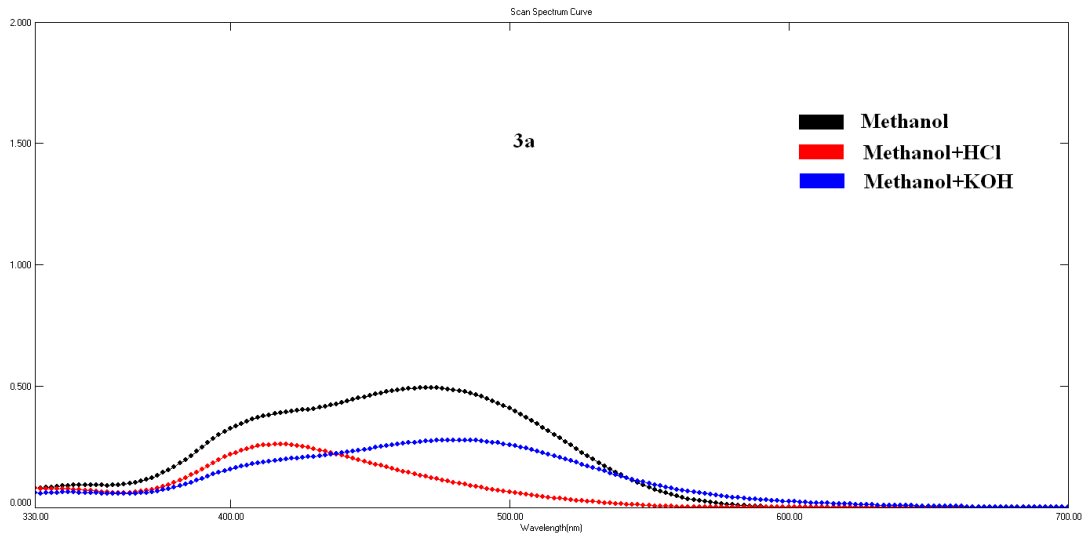
| Madde No | DMSO    | DMF         | Asetik asit | Asetonitril | Methanol    | Kloroform |
|----------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| 3a       | 364-462 | 378-474     | 378         | 438         | 350-408-472 | 434       |
| 3b       | 348     | 364         | 352         | 370         | 338         | 354       |
| 3c       | 354     | 368         | 356         | 346         | 354         | 360       |
| 3d       | 384     | 372         | 384         | 314         | 378         | 410       |
| 3e       | 346     | 314         | 362         | 368         | 352         | 368       |
| 3f       | 424     | 442         | 448         | 400         | 422         | 442       |
| 3g       | 360     | 378         | 366         | 354         | 348         | 396       |
| 3h       | 384     | 390         | 422         | 386         | 384         | 384-426   |
| 3i       | 368     | 346-400     | 370         | 314         | 348         | 386       |
| 3j       | 386     | 346-400-430 | 378-430     | 360         | 340-402-506 | 378       |

#### 4.2.2. UV Spektrumlarında Asit Baz Etkisi

Sentezlenen heterosiklik disazo boyarmaddelerin (3a-3j) absorpsiyon spektrumları üzerine inorganik asit-baz etkisi metanol çözeltisine HCl veya KOH eklenerek incelenmiştir. Maksimum absorpsiyon dalga boylarının değişimi Tablo 4.4.'de listelenmiştir.

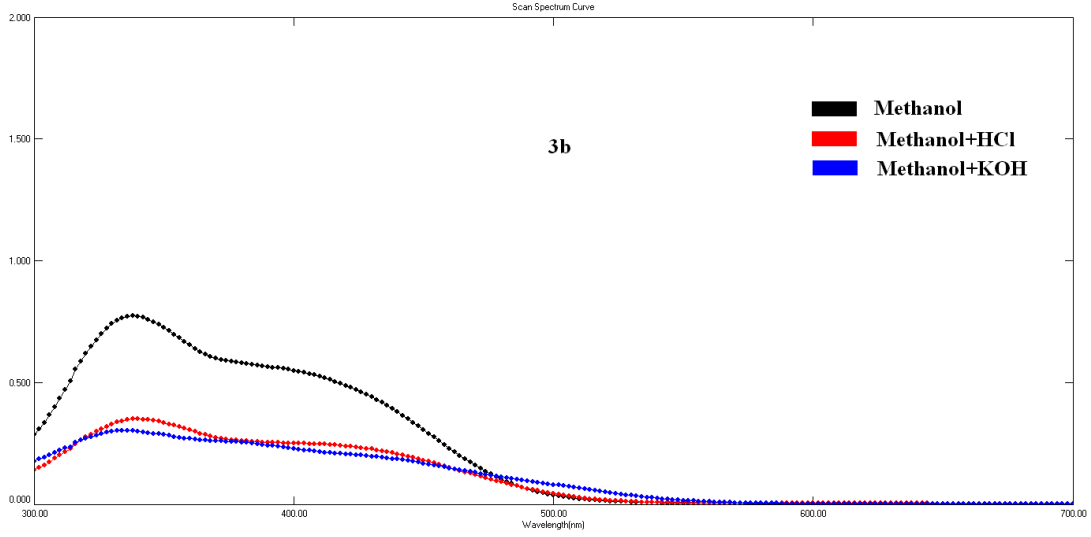
3a bileşiğinin UV spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.32); metanol çözeltisinde 3 tane  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenirken, metanol+KOH çözeltisinde 2 tane  $\lambda_{\max}$ , metanol+HCl' de ise tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Metanol içerisinde 350, 408 ve 472 nm'deki pik değerleri bileşiğin bu çözelti içerisinde 3 farklı taotomerik formun karışımı halinde bulunabildiğini ispatlamaktadır. Aynı şekilde metanol+KOH çözeltisindeki 344 ve 484 nm'lerde alınan pik değerleri bileşiğin iki farklı taotomerik formda bulunduğunu göstermektedir.

Spektrum incelendiğinde methanola göre bazik ortamda batachromik kayma gözlemlenirken, asidik ortamda net bir değişim olmamıştır.



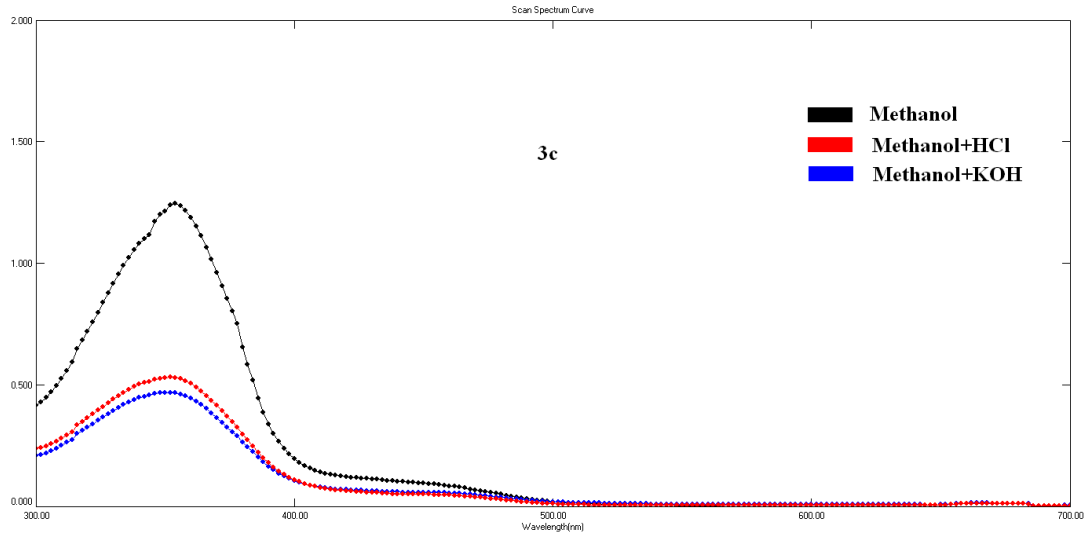
Şekil 4.32: 3a bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi

3b bileşiğinin UV spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.33); her 3 çözeltide tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Spektrum incelendiğinde methanola göre bazik ve asidik ortamda net bir değişim olmamıştır.



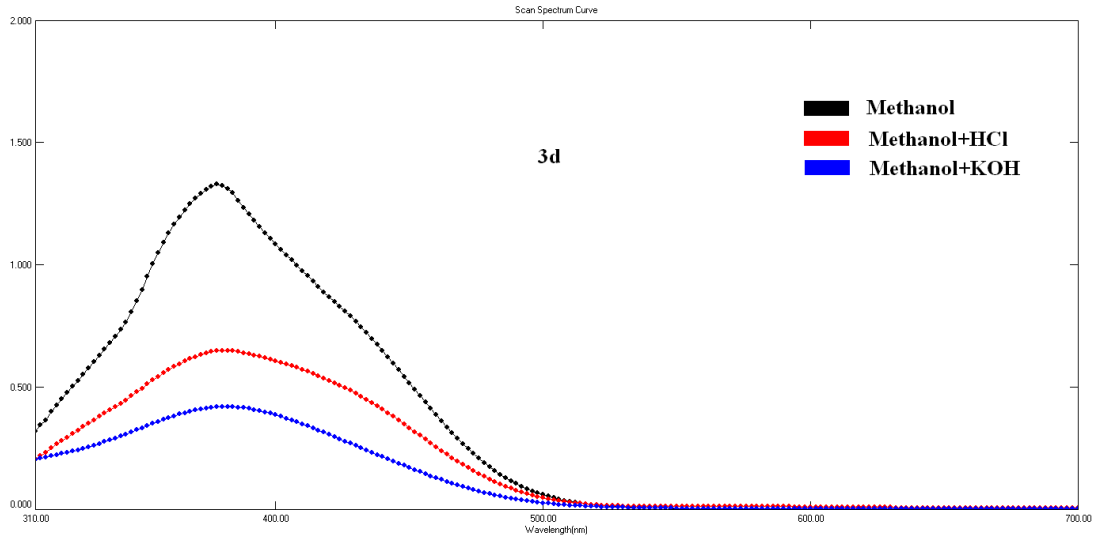
**Şekil 4.33:** 3b bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi

3c bileşiğinin UV spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.34); her 3 çözeltide tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Spektrum incelendiğinde methanola göre bazik ve asidik ortamda net bir değişim olmamıştır.



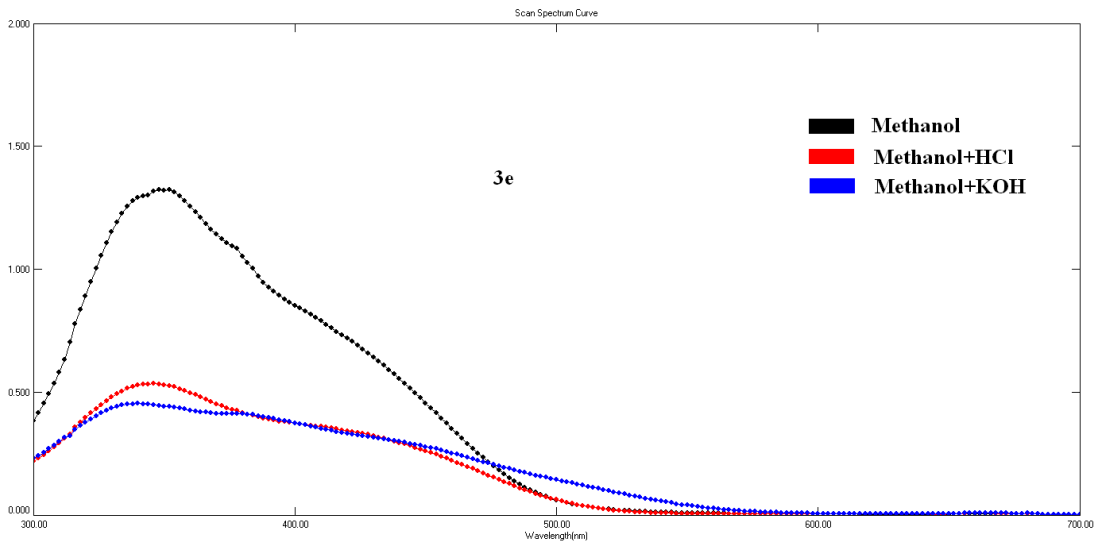
**Şekil 4.34:** 3c bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi

3d bileşiğinin UV spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.35); her 3 çözeltide tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Spektrum incelendiğinde methanola göre bazik ve asidik ortamda net bir değişim olmamıştır.



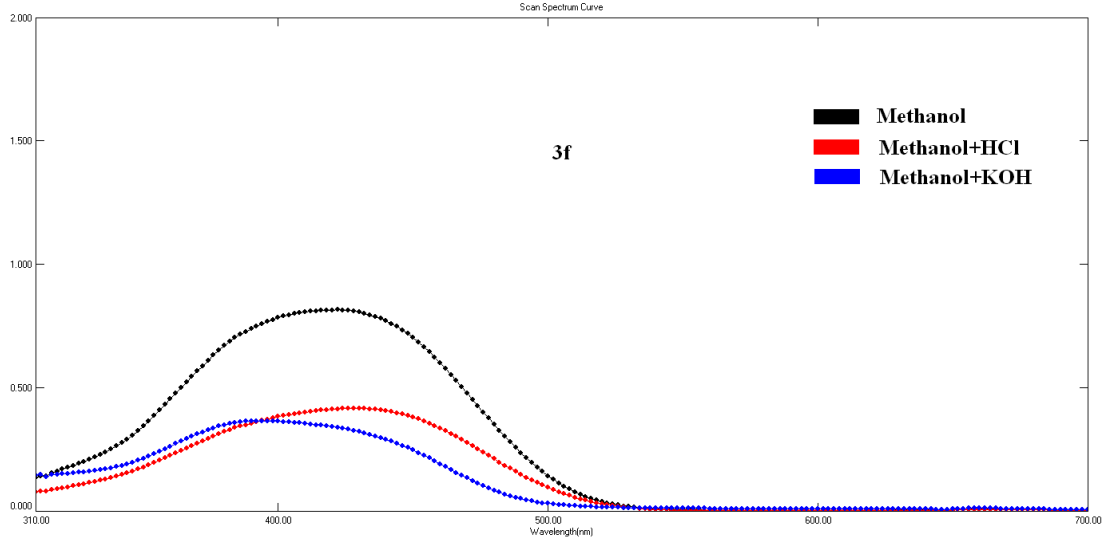
**Şekil 4.35:** 3d bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi

3e bileşiğinin UV spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.36); her 3 çözeltide tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Spektrum incelendiğinde methanola göre bazik ve asidik ortamda net bir değişim olmamıştır.



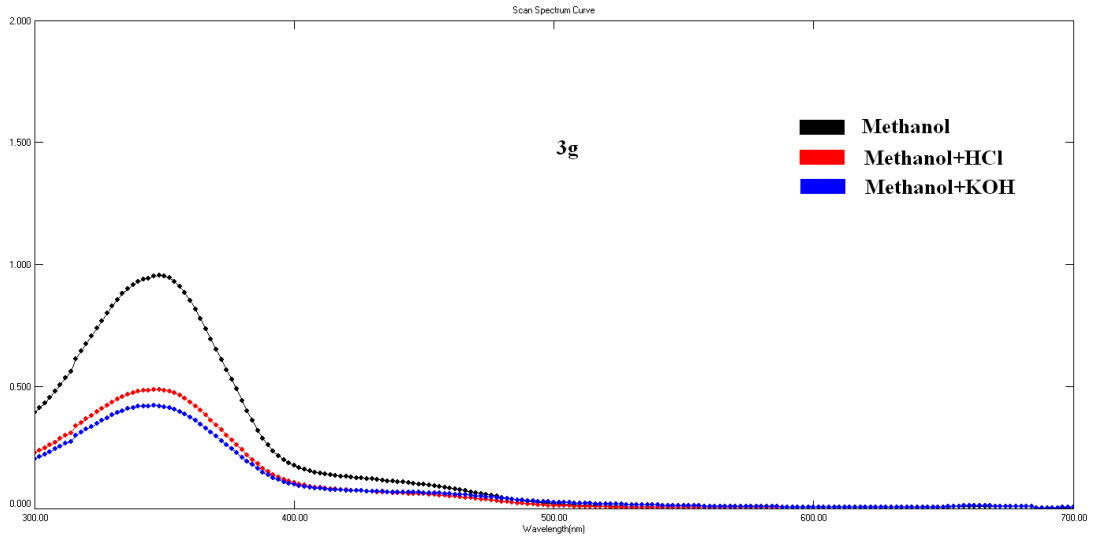
**Şekil 4.36:** 3e bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi

3f bileşiğinin UV spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.37); her 3 çözeltide tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Spektrum incelendiğinde methanola göre asidik ortamda net bir değişim olmazken, bazik ortamda hipsokromik kayma gözlemlenmiştir.



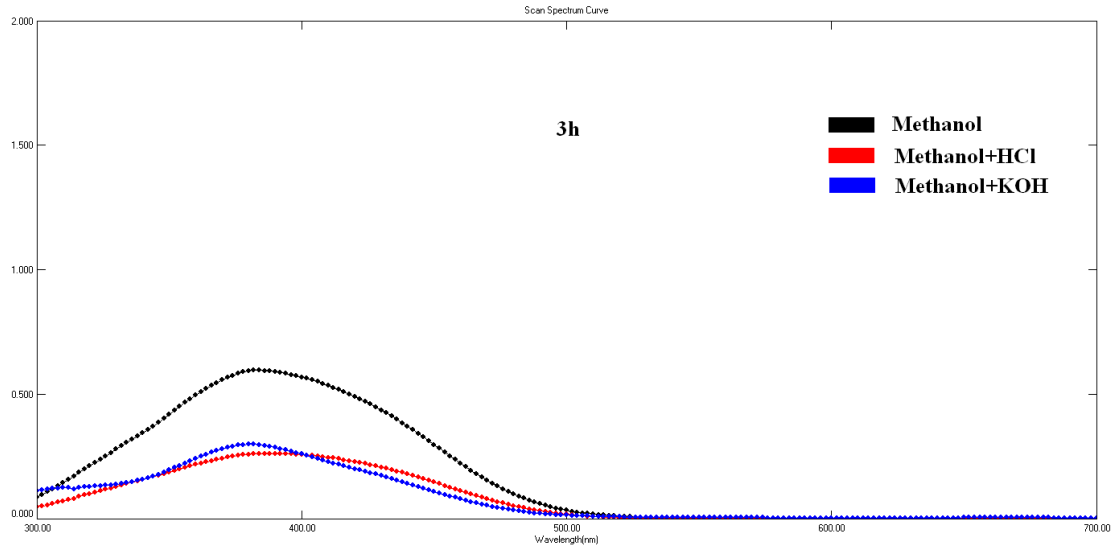
**Şekil 4.37:** 3f bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi

3g bileşiğinin UV spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.38); her 3 çözeltide tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Spektrum incelendiğinde methanola göre bazik ve asidik ortamda net bir değişim olmamıştır.



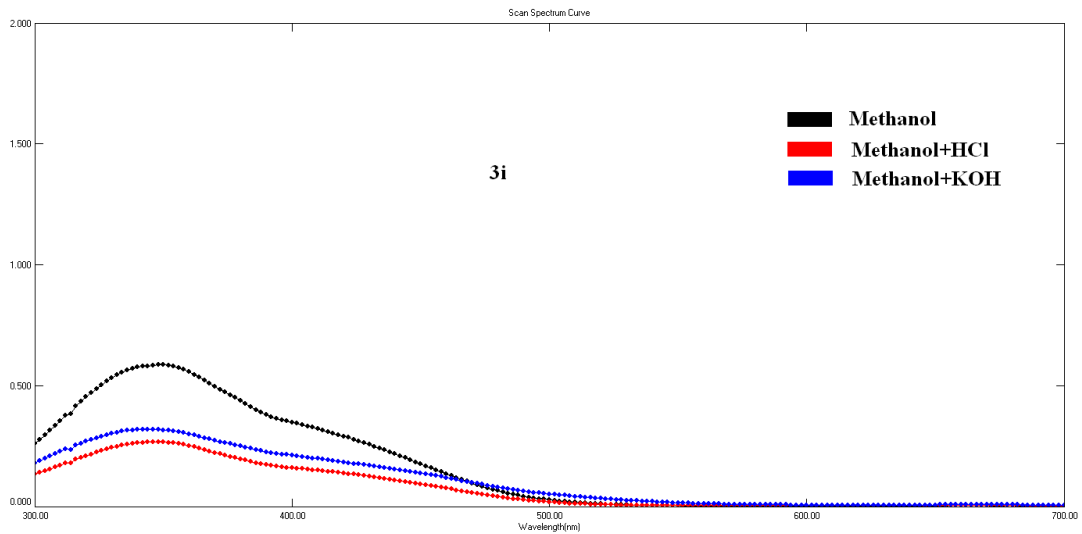
**Şekil 4.38:** 3g bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi

3h bileşiğinin UV spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.39); her 3 çözeltide tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Spektrum incelendiğinde methanola göre asidik ve bazik ortamda net bir değişim gözlenmemiştir.



**Şekil 4.39:** 3h bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

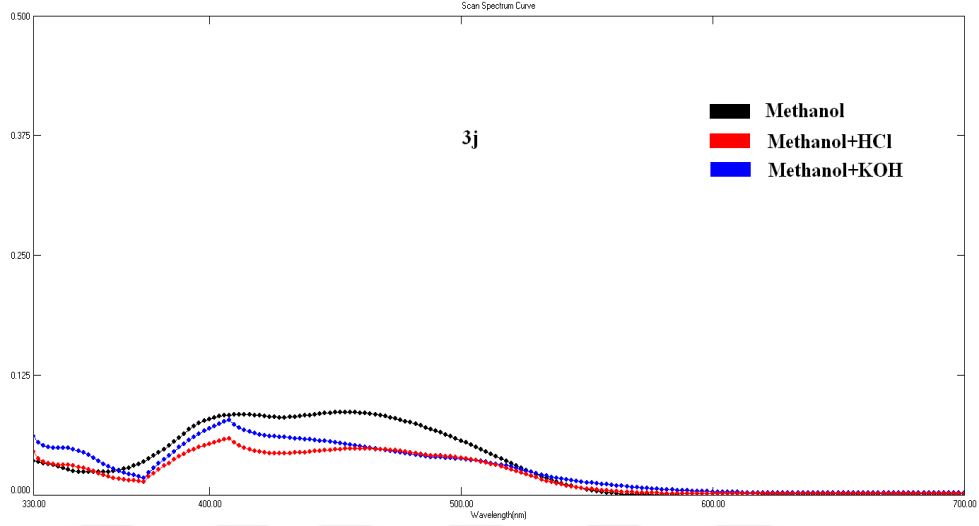
3i bileşiğinin UV spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.40); her 3 çözeltide tek  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Spektrum incelendiğinde methanola göre asidik ortamda net bir değişim olmazken, bazik ortamda hipsokromik kayma gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.40:** 3i bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

3j bileşiğinin UV spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.41); methanol ve methanol+HCl çözeltisinde 3 tane  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenirken, methanol+KOH çözeltisinde 2 tane  $\lambda_{\max}$  değeri gözlemlenmiştir. Methanol ve methanol+HCl içerisindeki 340, 402 ve 506 nm'deki pik değerleri bileşiğin bu çözelti içerisinde 3 farklı taotomerik formun karışımı halinde bulunabildiğini ispatlamaktadır. Aynı şekilde methanol+KOH çözeltisindeki 308 ve 328

nm’lerde alınan pik değerleri bileşiğin bazik ortamda iki farklı taotomerik formda bulunduğunu göstermektedir. Spektrum incelendiğinde methanola göre asidik ve bazik ortamda net bir değişim olmamıştır.



Şekil 4.41: 3j bileşiğinin metanol içindeki absorpsiyon spektrumuna asit-baz etkisi.

**Tablo 4.4:** Bileşiklerin (3a-3j) methanol, methanol+KOH ve methanol+HCl çözücülerindeki maksimum absorpsiyon dalga boylarının değişimi (nm).

| Madde | Methanol    | Methanol+HCl | Methanol+KOH |
|-------|-------------|--------------|--------------|
| 3a    | 350-408-472 | 408          | 344-484      |
| 3b    | 338         | 340          | 334          |
| 3c    | 354         | 352          | 352          |
| 3d    | 378         | 380          | 382          |
| 3e    | 352         | 346          | 340          |
| 3f    | 422         | 428          | 394          |
| 3g    | 348         | 346          | 346          |
| 3h    | 384         | 388          | 380          |
| 3i    | 348         | 348          | 342          |
| 3j    | 340-402-506 | 340-402      | 328-408      |

## 5. KAYNAKÇA

- Abel, A, The history of dyes and pigments. Colour Design. Second Edi. Elsevier Ltd., (2012). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101270-3.00024-2>.
- Angelini, G., Campestre, C., Scotti, L., Gasbarri, C., “Kinetics and energetics of thermal cis-trans isomerization of a resonance-activated azobenzene in BMIM-based ionic liquids for PF6-/Tf2N- Comparison”, *Molecules*, 22 (8), (2017).  
<https://doi.org/10.3390/molecules22081273>.
- Bafana, A., Devi, S.S., Chakrabarti, A., “Azo dyes: Past, present and the future”, *Environmental Reviews*, 19 (1) 350–70, (2011). <https://doi.org/10.1139/a11-018>.
- Benkhaya, Said, Souad M'rabet, El Harfi. A., “Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes”. *Heliyon*, 6 (1), (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>.
- Chudgar, Rasik J., Oakes, J., “Dyes, Azo”. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 9 (2003). <https://doi.org/10.1002/0471238961.01261503082104.a01.pub2>.
- Chung, K.T., “Azo dyes and human health: A review”, *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, 34 (4) 233–61, (2016). <https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>.
- Demirçalı, A., “Synthesis of 5-(3'-Amino-4'-Arylazo-1H-Pyrazol-5'-yl Azo) Barbituric Acid Dyes and Investigation of Spectroscopic Properties”, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24 (7) 1293–97, (2018). <https://doi.org/10.5505/pajes.2017.36450>.
- Ebead, Y.H., “Spectrophotometric investigations and computational calculations of prototropic tautomerism and acid-base properties of some new azo dyes”, *Dyes and Pigments*, 92 (1) 705–13, (2012).  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.06.005>.
- Fatima, M., Farooq, R., Lindström, R.W., Saeed, M., “A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery”, *Journal of Molecular Liquids*, 246 275–81, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.063>.
- Feng, Y.N., Wang, Y.H., Liu, Y.H., Qian, H.F., Huang, W., “Tautomerism, crystal structure, and copper(ii) complexation of pyridonylazo dyes derived from methyl 4-aminobenzoate”, *Coloration Technology*, 133, (2017). (4),312–19. <https://doi.org/10.1111/cote.12282>.
- Franco, J.H., da Silva, B.F., Dias, E.E.G., de Castro, A.A., Ramalho, T.C., Zaroni, M.V.B., “Influence of auxochrome group in disperse dyes bearing azo groups as chromophore center in the biotransformation and molecular docking prediction by reductase enzyme: Implications and assessment for environmental toxicity of xenobiotics”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 160 114–26, (2018).  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.066>.
- Gouda, S., GiDas, G., Sen, S.K., Shin, H.S., Patra, J.K., “Endophytes: A treasure house of bioactive compounds of medicinal importance”, *Frontiers in Microbiology*, 7 1–8, (2016). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01538>.
- Hsueh, C.C., Chen, B.Y., Yen, C.Y., “Understanding effects of chemical structure on azo dye

- decolorization characteristics by *Aeromonas hydrophila*”, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1–3) 995–1001, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.077>.
- Jarad, A. J., Majeed, I.Y., Hussein, A.O., “Synthesis and spectral studies of heterocyclic azo dye complexes with some transition metals”, *Journal of Physics: Conference Series*, 1003 (1), (2018). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1003/1/012021>.
- Karci, F., Karci, F., “Synthesis and absorption spectra of some novel heterocyclic disazo dyes derived from pyridone and pyrazolone derivatives”, *Dyes and Pigments*, 76 (1) 147–57, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.029>.
- Kulla, H.G., Klausener, F., Meyer, U., Lüdeke, B., Leisinger, T., “Interference of aromatic sulfo groups in the microbial degradation of the azo dyes Orange I and Orange II”, *Archives of Microbiology*, 135 (1): 1–7, (1983). <https://doi.org/10.1007/BF00419473>.
- Liu, G., Zhou, J., Hong, Lv., Xiang, X., Wang, J., Zhou, M., Yuanyuan Qv., “Azoreductase from *Rhodobacter sphaeroides* AS1.1737 is a flavodoxin that also functions as nitroreductase and flavin mononucleotide reductase”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76 (6) 1271–79, (2007). <https://doi.org/10.1007/s00253-007-1087-5>.
- Morris, P.J.T., Travis, A.S., “A history of the international dyestuff industry”, *American Dyestuff Reporter*, 81 (11), (1992).
- Muhammad, N., Bokhari, T.H., Saleem, F., “Study of synthesis, molecular structure and application characterization of a novel stilbene based diazo direct fibre dye for dyeing various fibres”, *International Journal of Scientific and Technology Research*, 7 (1) 87–92, (2018).
- Schwander, H.R., “Heterocyclic azo coupling components”, *Dyes and Pigments*, 3 (2–3) 133–60, (1982). [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(82\)80018-1](https://doi.org/10.1016/0143-7208(82)80018-1).
- Shah, M.P., “Microbial Decolorization of Reactive Azo Dyes by *Bacillus* spp. ETL-1949 under Anaerobic Condition”, *International Journal of Environmental, Bioremediation & Biodegradation*, 2 (1) 30–36, (2014). <https://doi.org/10.12691/ijebb-2-1-6>.
- Walther, M., Kipke, W., Schultze S., Ghosh, S., Staubitz, A., “Modification of Azobenzenes by Cross-Coupling Reactions”, *Synthesis (Germany)*, 53 (7) 1213–28, (2021). <https://doi.org/10.1055/s-0040-1705999>.
- Wuhrmann, K., Mechsner, K.I., ve Kappeler, Th., “Investigation on rate - Determining factors in the microbial reduction of azo dyes”, *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 9(4) 325–38, (1980). <https://doi.org/10.1007/BF00508109>.